

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»,
спеціалізацією «Енергоефективна технічна електрохімія та захист металів від
корозії»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2019

Гальванопластика: Лабораторний практикум навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Енергоефективна технічна електрохімія та захист металів від корозії» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: Д. Ю. Ущаповський, Т. І. Мотронюк, О. В. Лінючева, М. В. Бик. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,49 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 95 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 5 від 24.01.2019 р.)
за поданням Вченої ради ХТФ (протокол № 12 від 27.12.2018 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Укладачі: *Ущаповський Дмитро Юрійович*, канд. техн. наук.
Мотронюк Тетяна Іванівна, канд. техн. наук, доц.
Лінючева Ольга Володимирівна, д-р техн. наук, проф.
Бик Михайло Володимирович, канд. техн. наук, доц.

Відповідальний
редактор *Косогін О.В.*, канд. техн. наук, доц.

Рецензент *Крimeць Г.В.*, канд. техн. наук.

У практикумі розглянуті способи виготовлення постійних металевих гальванопластичних форм, що руйнують після електроформування. Розглянуто недоліки конструкцій постійних металевих форм та способи їх усунення. Розглянуто способи нанесення струмопровідних шарів та електрохімічного нарощування первинного металевого шару («затяжки») по сформованому струмопровідному шару гальванопластичних форм. Детальна увага приділена електроосадженню металевих шарів значної до декількох міліметрів товщини з міді, нікелю та сплавів на основі нікелю. Розкриті технологічні особливості способів електроформування мідної фольги, порожнистих виробів з внутрішніми каналами, композиційних електрохімічних функціональних покриттів. Розглянуто конструкційні особливості гальванічного обладнання для одержання виробів та копій способом електроформування.

Практикум призначений для студентів, що виконують лабораторні роботи з дисципліни «Гальванопластика» за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

ЗМІСТ

ЗМІСТ	3
ВСТУП.....	4
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1	
Технологія виготовлення мідної фольги на металевій постійній формі.....	5
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2	
Технологія виготовлення мідної копії медалі (барельєфу чи товарного знаку)	21
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3	
Електроформування виробів із внутрішніми каналами на випалюваній формі.....	38
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4	
Технологія виготовлення металевих трубок електроформуванням із використанням форм із легкоплавких сплавів	51
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5	
Технологія одержання нікелевих виробів гальванопластичним способом	64
ЗМІСТ ЗВІТУ	78
ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ ТА ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ.....	79
ВАРІАНТИ КОНТРОЛЬНИХ ЗАВДАНЬ ДЛЯ ДКР	83
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	94

ВСТУП

Дисципліна «Гальванопластика» відноситься до циклу навчальних дисциплін професійної та практичної підготовки, що викладаються кафедрою.

Викладання дисципліни «Гальванопластика» ґрунтується на знаннях і навичках, набутих студентами при вивченні теоретичних і прикладних дисциплін: «Теоретична електрохімія», «Технічна електрохімія», «Матеріалознавство» та інших хімічних дисциплін.

Метою кредитного модуля та, зокрема, лабораторних робіт є формування у студентів здатностей:

- застосовувати основні фізико-хімічні методи аналізу й оцінки стану хіміко-технологічних систем;
- здатність використовувати теоретичні знання й практичні навички для оволодіння основами теорії й методів хіміко-технологічних досліджень у хімічній технології.

Основною метою лабораторних робіт є практичне засвоєння технологічних особливостей процесів: металізації діелектричних форм, «затяжки» форм, електроосадження осадів металів значної (до декількох мм) товщини. Лабораторні заняття з дисципліни покликані ознайомити студентів зі способами виробництва мідної фольги, металевих виробів із внутрішніми каналами, металевих композиційних матеріалів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

Технологія виготовлення мідної фольги на металевій постійній формі

Мета роботи: дослідження впливу режиму електролізу та складу розчину електроліту на рівномірність товщини та пористість мідної фольги

1.1. Теоретичні відомості

Гальванопластика (ГП) – це спосіб одержання чи відтворення предметів шляхом електроосадження металів, сплавів чи композиційних матеріалів.

Якщо ж ГП використовується у випадках, коли необхідно одержати деталь визначених розмірів та конфігурації, яка крім точної копії поверхні, на яку проводять електроосадження, має спеціальні фізико-хімічні, механічні чи електричні властивості, наприклад, виготовлення хвилеводів, труб різного діаметра, сильфонів, сопел, лопатей гвинтів гелікоптерів, то говорять про метод електрохімічного формування (електроформування).

У гальванопластичі використовують такі поняття, як “форма” і “копія”. *Копія* – це заготовка (готовий виріб), яка одержана електроосадженням металу на поверхню форми і, як правило, відокремлена від неї. *Форма* – це виріб чи природний предмет, на який безпосередньо осаджують метал шляхом електролізу [1].

1.1.1. Металеві постійні форми

З практики виробництва відомо, що доцільним використання постійних металевих форм є у випадку серійного виробництва та за необхідності отримання високоточних копій. Досить часто постійні форми є розбірними – складаються з декількох елементів.

Найчастіше для виготовлення постійних форм використовують нержавіючі сталі – 12Х18Н10Т або 12Х18Н9. Наведені сталі, які є достатньо стійкими по відношенню до агресивної дії кислих розчинів. До недоліків цих сталей слід віднести незначну твердість (НВ 140 – 170 після загартовування) та високу в’язкість, що значно ускладнює їх механічну обробку.

У випадку коли процес електроформування можна здійснювати в лужних електролітах доцільним є використання хромистих, інструментальних та конструкційних сталей: 4X13, 3X13, 2X13, У8, сталь 10 та сталь 45. Вони значно простіше піддаються механічній обробці, крім того їх твердість можна підвищити шляхом термічної обробки. Так твердість сталі 4X13 шляхом загартовування може бути підвищена до НВ 430 – 500. Крім цього, на відміну від сталі 12X18Н10Т, сталь 4X13 можна обробити до шорсткості, що відповідає 10 – 12 класу чистоти поверхні.

Недоліком конструкційних сталей є їх низька корозійна стійкість, тому для захисту від корозії таких форм на їх поверхню зазвичай наносять хромові покриття товщиною 2 – 2,5 мкм (для високо точного електроформування використовують хромові покриття товщиною 5 – 10 мкм).

Титанові сплави є високоміцними за звичайних і підвищених температур та мають на своїй поверхні стійку оксидну плівку, що добре виконує функцію розділового шару. Однак, титан досить рідко використовується для виготовлення форм через важкість процесу механічної обробки. Вартість титанових сплавів значно вище вартості сталей.

Для виготовлення форм з досить жорсткими допусками на розміри, форми виготовляють з міді та її сплавів (бронзи, латуні). Однак форми такого виду у значній мірі піддаються корозійному та механічному руйнуванню, тому для підвищення їх строку служби здійснюють нанесення на їх поверхню хромових покриттів товщиною до 10 мкм [1 – 5].

Виготовлення сталевих форм здійснюють шляхом механічної обробки відповідно до креслень. Конструкція постійної форми повинна забезпечити:

- відсутність механічного зачеплення між формою та копією після нарощування останньої;
- відсутність заклинювання між формою та копією при їх відокремленні (відхил має бути 10...50 мкм на 1 дм довжини);

- якщо форма складається з декількох частин, то необхідно, щоб проміжок між ними був ≤ 10 мкм, великий зазор заповнюють припоєм або замазкою, до складу якої входить 10...50 % порошку графіту або метала.

Також при виготовленні металевої форми слід уникати гострих кутів, через так звану кутову слабкість (рис.1.1 г). У разі неможливості уникнення наявності гострого кута без округлення отриману копію у відповідних місцях піддають паянню – посилюють кутові елементи зі зменшеною товщиною металу припоєм [6].

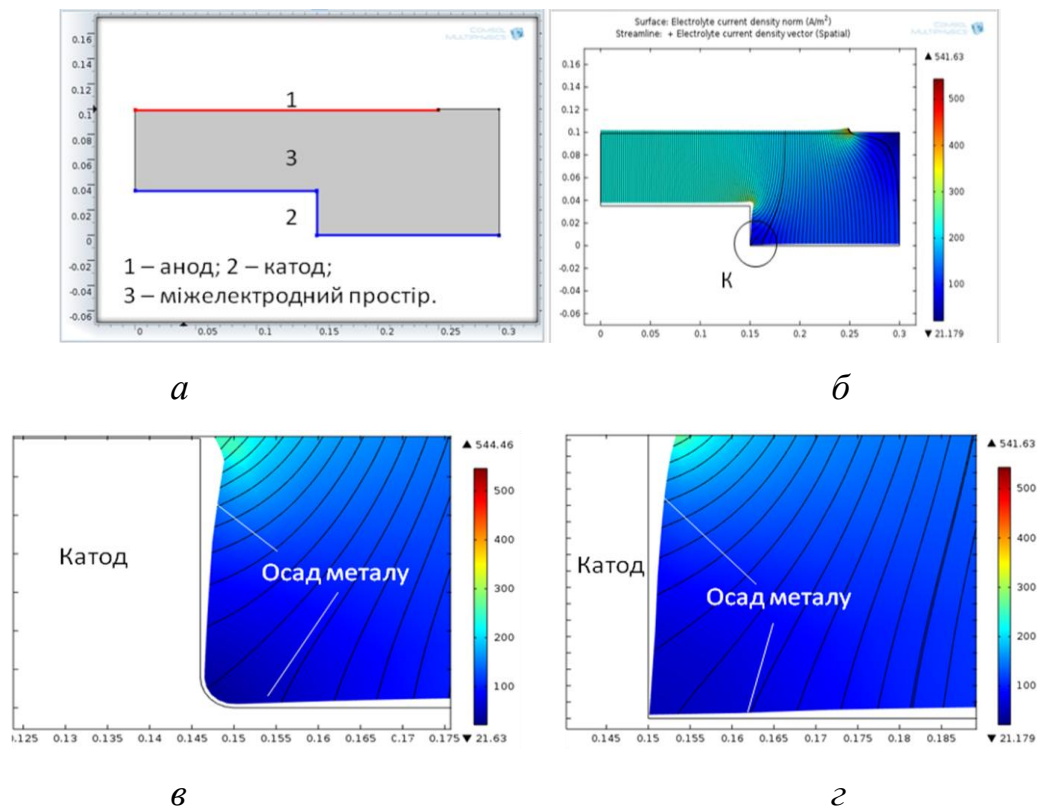
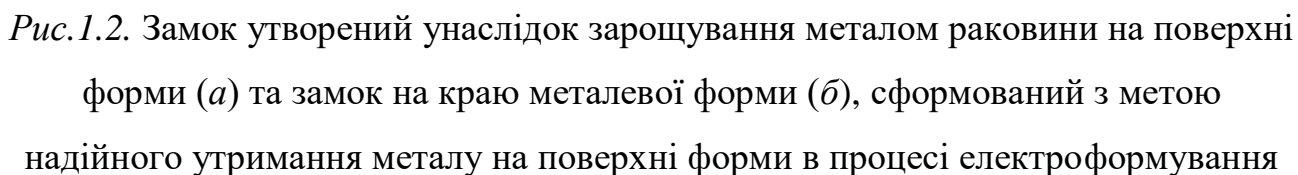


Рис.1.1. Модель горизонтального перерізу комірки зі складнопрофільним катодом (а); 2D графік розподілу густини струму у міжелектродному просторі (б) заглиблений кутовий фрагмент К; в, г – 2D графіки розподілу густини струму та профілі росту осаду в зоні фрагмент «К» зі скругленням та без скруглення відповідно

Дослідним шляхом показано, що у разі величини радіусу скруглення у кутовому спряженні форми, що складає близько 1 мм, кутова слабкість вже нівелюється.

У випадку використання нікелевих форм та форм з деяких марок сталі на їх поверхню наносять пасивний розділовий шар, який є електропровідним, однак перешкоджає зчепленню поверхні форми з оригіналом.

При використанні полірованих форм з високою чистотою поверхні, що передбачають обертання (виготовлення рефлекторів, параболічних дзеркал), форму, навпаки, зарощують металом по контуру (формують замок) для запобігання відриву неповністю нарощуваного металевому шару (рис.1.2 б).



У процесі експлуатації металевих форм важливим є надійність ізоляції місць контактів форми зі струмопідводами та самих струмопідводів. За відсутності або не суцільності ізоляції струм буде перерозподілятися саме на ці місця, що призводитиме до утворення наростів та дендритів і збільшуватиме

непродуктивні витрати металу. Тильна сторона форми, на якій осадження металу є небажаним, також повинна бути надійно ізольована від доступу електроліту. Для реалізації локальної ізоляції можуть використовуватись спеціальні гумові чи пластикові ковпачки, накладки, зажимні профілі, додатково можуть використовуватись хімічно стійкі лаки, термоплавкі чи силіконові герметики.

1.1.2. Електрохімічне нарощування металевих копій

Основними вимогами, що ставлять до електролітів для нарощування копій в гальванопластиці, є:

- 1) висока продуктивність, що впливає з необхідності нарощування товстих (до декількох мм) шарів металу;
- 2) висока розсіювальна здатність електролітів пов'язана з тим, що нарощуваний виріб повинен мати однакову товщину на будь-якій ділянці поверхні;
- 3) високі механічні властивості осаду металу особливо необхідні в тих випадках, коли виріб, отриманий гальванопластичним способом, є деталлю машин чи апаратів, що працює під постійним чи періодичним механічним навантаженням.

Необхідно відзначити, що до металу, який використовують для виготовлення копій, пред'являються суперечливі вимоги. З одного боку, він повинен бути досить твердим, для того, щоб гальванопластична копія не деформувалась в у процесі виготовлення (при механічній обробці, обточуванні, знятті і т. д.) і в процесі експлуатації (наприклад, не розвальцовувалася при пресуванні); з іншого боку, метал не повинен бути занадто твердим, так як надмірні внутрішні напруження ведуть до викривлення копій, відриву їх від форм в у процесі нарощування і загибелі форми і копії. Метал не повинен бути крихким. Найбільше цим вимогам відповідають електроліти для осадження міді, нікелю і заліза, які отримали найбільше поширення в гальванопластиці.

Для поліпшення механічних властивостей виробів у гальванопластиці часто застосовують електроосадження сплавів, багат шарове нарощування металу,

при цьому чергують осадження шарів різнорідних металів, створюючи, таким чином, необхідне поєднання механічних властивостей металу.

1.1.3. Електролітичне осадження міді

Сульфатні електроліти міднення

Сульфатні електроліти є найбільш поширеними та найбільш дешевими з усіх використовуваних у гальванопластичному виробництві для нарощування осадів міді (копій) значної товщини [2, 3] .

У табл.1.1 наведені типові склади сульфатних електролітів і режими роботи для нарощування значних шарів міді.

Таблиця 1.1. Сульфатні електроліти для нарощування мідних копій

Компонент	Номер електроліту, вміст компоненту (г/л):		
	1	2	3
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	240...260	200	200
H_2SO_4	60...70	50	30
Антрацен сульфований	0,2	-	-
Режим роботи: Густина струму, А/дм^2	4...10	2...5	1...3
Температура, °С	35...40	25...40	15...25
Перемішування стиснутим повітрям	+	+	-
Фільтрація	+	+	+

Загалом у всіх відомих електролітах вміст $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ варіюється в межах 150...260 г/л, а H_2SO_4 – 30...110 г/л.

Як добавки, що поліпшують структуру міді і її механічні властивості, застосовуються етиловий спирт і сульфований нафталін (рекомендуються дисульфоокислоти нафталіну 2-6 і 2-7, нафталінтрисульфоокислота і інші сульфовані нафталінові продукти, в яких можуть бути у суміші моно-, ди-, три- та тетрасульфоокислот нафталіну). Крім того, рекомендуються такі продукти, як моноетаноламін, триетаноламін, декстрин, клей, желатин і т. д.

Однак, накопичення органічних сполук в електроліті міднення здатне викликати крихкість осаджуваного шару, яка пов'язана з включенням цих сполук в електролітичний осад. Крихкість може бути викликана не тільки спеціально введеними добавками, але і продуктами екстракції з гумованої оболонки (футеровки) ванни (в разі нової гумової оболонки або тривалого стояння електроліту в ванні без роботи) і з матеріалу форм.

Крихкість осаду можна усунути або шляхом окиснення накопичених органічних сполук (здійснюваного введенням в електроліт пероксиду водню з розрахунку 30 мл/л з подальшою фільтрацією електроліту на вугільному фільтрі), або шляхом обробки електроліту активованим вугіллям. Зовнішніми показниками повноти очищення електроліту є зміна його кольору – від темно-зеленого до звичайного синьо-блакитного кольору розчину мідного купоросу. У випадках, коли після введення добавки різко зростає твердість осаду і з'являється викривлення нарощуваного металу, зазвичай буває достатньо прогріти електроліт до температури 60...70 °С. Слід зазначити, що вплив органічних добавок взагалі різко знижується при підвищенні температури, тому верхня межа робочої температури електролітів міднення становить близько 35...40 °С.

Фторборатні електроліти міднення

Крім сульфатних, для швидкісного нарощування осадів металів значної товщини використовують фторборатні електроліти. Ці електроліти мають високу стійкість, отримувані з цих електролітів осадки щільні. Розсіювальна здатність електролітів приблизно така ж, як і у сульфатних. Велика розчинність фторборату міді дозволяє застосовувати підвищені густини струму електроосадження (див. табл. 1.2).

Таблиця 1.2. Фторборатні електроліти для нарощування мідних копій

Компонент	№ електроліту, вміст компоненту (г/л)	
	1	2
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	200...225	440
HBF_4	5...20	30
H_3BO_3	20...35	30
Температура, °C	15...30	40...55
Густина струму, А/дм ²	2...6	33...40
pH	1,2...1,7	0,3...0,6

Нітратні електроліти

Хороша розчинність нітрату міді дозволяє значно підвищувати робочу густину струму у процесі нарощування копій. Електроліти стабільні в роботі. Розсіювальна здатність аналогічна розсіювальній здатності сульфатного електроліту.

Для нарощування копій у гальванопластиці можуть використовуватись електроліти такого складу (див. табл. 1.3).

Таблиця 1.3. Нітратні електроліти для нарощування мідних копій

Компонент	Номер електроліту, вміст компоненту (г/л)	
	1	2
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	500...600	500
$\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,4	-
HNO_3	-	10
NaCl	-	0,4
БФК	-	0,1
Хінон	0,1	-
Температура, °C	15...30	15...30
Густина струму, А/дм ²	5...20	10
pH	1...1,5	1...1,5

Для підтримання стабільної роботи в електроліт 1 періодично вводять перекис водню в кількості 0,2...0,4 мл/л розчину. Введення до складу електролітів іонів хлору і добавок хінону або БФК забезпечує отримання м'яких, еластичних, дрібнозернистих осадів міді.

1.1.4. Обладнання для отримання фольги

Для виготовлення металевих листів, стрічок і дротів електроформуванням застосовуються різні способи [7]. По одному з них в якості форми, на яку нарощується стрічка, використовується барабан з нержавіючої сталі діаметром 1,5 м, шириною від 600 мм і більше (в залежності від необхідної ширини листів або стрічок). Барабан на дві третини діаметру занурений у ванну з електролітом міднення. Швидкість обертання барабана – від 1/6 до 1 обороту в годину (в залежності від заданої товщини стрічки).

Як показано на рис. 1.3, електроосадження мідної фольги здійснюється на катод, що являє собою барабан. З метою досягнення рівномірності товщини фольги аноди повторюють форму обертового барабану і рівновіддалені від катода по всьому периметру. Після відриву від поверхні барабану-катода здійснюється промивка, сушка та змотування фольги в рулон.

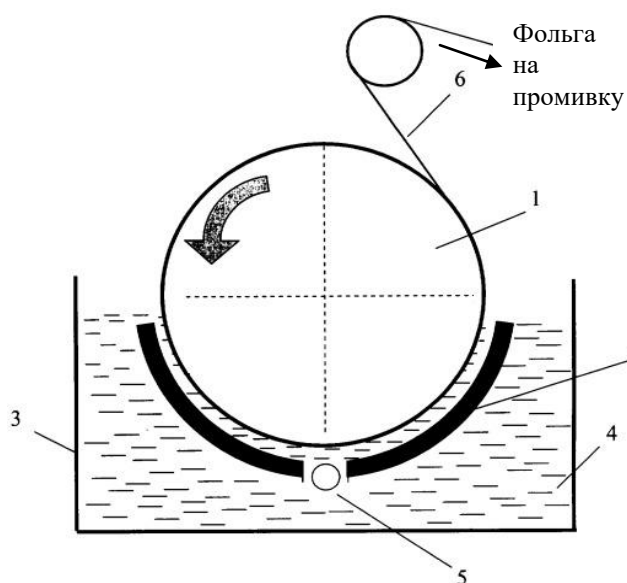


Рис. 1.3. Схема апарату для виробництва мідної фольги: 1 – обертовий барабан; 2 – аноди; 3 – ванна; 4 – електроліт; 5 – колектор; 6 – фольга.

Для електроформування фольги може використовуватись електроліт, що містить (г/л): сульфатної кислоти 80...150, міді у перерахунку на метал 80...110, хлорид-іонів 0,001...0,06. Температура електроліту 50...80 °С, густина струму 20...100 А/дм². Для поліпшення рівномірності та досягнення особливих

характеристик мікропрофілю фольги в електроліт вводять добавки зокрема желатин, гідроксиетилцелюлозу і високомолекулярні сполуки катіонного співмономеру акриламід.

1.2. Методика виконання роботи

1.2.1. Прилади, обладнання та реактиви

Прилади

Амперметр постійного струму М-104, М-1104 або аналогічний класу точності 0,2.

Вольтметр М-2015, М-2017, М-2044, М-2051 або аналогічний класу точності 0,2.

Джерело струму В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Обладнання

Пластикові або плексигласові гальванічні комірки ємністю 0,5...1 л.

Мідний кулонметр.

Аноди мідні з міді марок АМФ або М0.

Катоди у вигляді пластин с із нержавіючої сталі марки Х18Н9Т або титану.

Допоміжні електричні провідники у вигляді дротів. Елементи кріплення для фіксації провідників.

Реактиви та розчини

Мідний купорос марок ч.д.а або х.ч. Нітрат міді марок ч.д.а або х.ч. Фосфат, карбонат та хлорид натрію марок ч.д.а. Гексаціаноферат калію марки ч.д.а. Спирт етиловий 96 %. Розчини нітратної кислоти 10 – 50 мас.%. Розчини сульфатної кислоти 10 – 50 мас.%. Розчини електролітів міднення: сульфатний, нітратний тетрафтороборатний. Електроліт для мідного кулонметра. Розчин для визначення пористості фольги.

1.2.2 Алгоритм виконання роботи

Складання установки

Для одержання мідної фольги складають установку, схема якої наведена на рис.1.4.

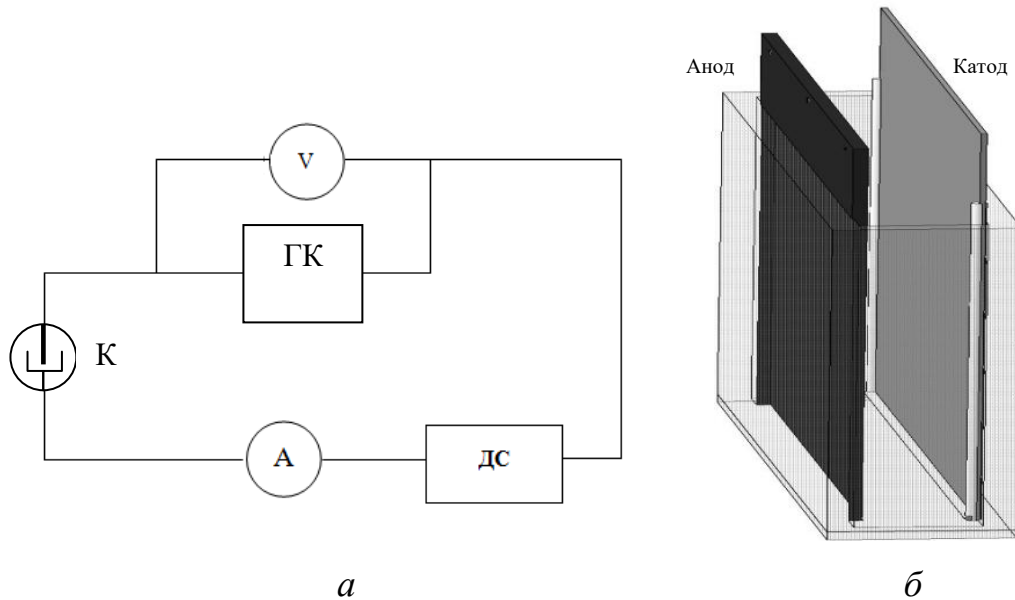


Рис. 1.4. Схема установки для електроформування мідної фольги (а) та комірка для електроформування (б): А – амперметр, V – вольтметр, ДС – джерело струму, ГК – гальванічна комірка.

Підготовка форми

Форма для одержання фольги являє собою прямокутний лист із нержавіючої сталі. Поверхню форми полірують із робочого боку до дзеркального блиску, знежирюють.

Робочу поверхню форми знежирюють у розчині, який містить (г/л):

Na_3PO_4 20...40,

Na_2CO_3 20...40

при температурі 50...60 °С і густині струму 2...5 А/дм² протягом 2...5 хв. на аноді. Можливо тільки хімічне знежирення “віденським” вапном (у залежності від чистоти поверхні).

Після знежирення поверхню форми промивають проточною водою та висушують.

Зворотній бік форми та торці форми (за вказівкою викладача) вкривають самоклеючою стрічкою або кислотостійким лаком. Лак висушують і перевіряють міцність його зчеплення з поверхнею форми. За необхідності знежирення здійснюють повторно.

Електролітичне нарощування мідної копії

Осадження міді проводять в у прямокутних електролізерах із оргскла місткістю 0,5 дм³ (рис.1.4 б). У кожний електролізер завішують по одному мідному аноду та катоду з нержавіючої сталі. Електрична схема включає джерело струму, амперметр, електролізери для нарощування копій, мідний кулонометр. Час електролізу розраховують у залежності від товщини фольги та густини струму. Форму і катод кулонометра зважують до і після електролізу та визначають вихід міді за струмом.

Нарощування мідної фольги може здійснюватись із таких електролітів:

- сульфатному (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 230,

H_2SO_4 (d = 1,84) 45,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 50 мл/л,

за температури 20...50°C, густині струму 2...5 А/дм²;

- тетрафторборатному (г/л):

$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 600,

HBF_4 35,

H_3BO_3 15,

за температури 20...50 °C, густині струму до 20 А/дм²;

- нітратному (г/л):

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 500,

HNO_3 10,

БФК 0,1,
NaCl 0,4,

за температури 20...50 °С, густині струму до 10...15 А/дм².

Відокремлення фольги від форми

Одержану фольгу відокремлюють від форми з однієї сторони (поверхня В) таким чином:

1) якщо розрахункова товщина (δ_p) фольги більша 10 мкм, то її обережно відокремлюють від форми;

2) якщо δ_p фольги менша 10 мкм, то спочатку вкривають тильний бік фольги декількома шарами лаку і тільки після повного його висихання відокремлюють фольгу з лаковим шаром від форми.

Контроль якості одержаної фольги

Якість одержаної фольги (за вказівкою викладача) контролюють за такими параметрами: зовнішній вигляд, товщина, пористість. Якщо розрахункова товщина фольги більше 50 мкм, то її визначають після відокремлення фольги від форми за допомогою мікрометра. Вимірювання товщини фольги здійснюють у відповідних точках, що показані на рис.1.5.

.1	.2	.3
.4	.5	.6
.7	.8	.9

Рис. 1.5. Схематичне зображення фольги із позначенням точок, на яких необхідно здійснювати вимірювання відповідних параметрів мідної фольги

Результати вимірювання товщини фольги заносять до таблиці та роблять висновок про якість та рівномірність отриманої фольги.

Якщо товщина осаджуваної фольги менше 50 мкм, то *методом накладання фільтрувального паперу* визначають пористість фольги. На поверхню фольги, не відокремленої від сталеві основи, накладають фільтрувальний папір розміром 2х2 (см), просочений розчином, який містить (г/л):

$K_3Fe(CN)_6$ 10,

NaCl 5,

таким чином, щоб між поверхнею мідного осаду і папером не залишилось бульбашок повітря. Витримують папір на поверхні мідного осаду протягом 20 хвилин. За наявності пор, які досягають основи, на фільтрувальному папері з'являються сині крапки (плями). Папір із відбитками пор у вигляді крапок та плям знімають, промивають дистильованою водою і висушують на чистому склі, поділеному на квадратні сантиметри. Число пор підраховують окремо в кожному квадраті. Вимірювання пористості проводять у точках, показаних на рис.1.5. Одержані результати усереднюють.

1.3. Варіанти завдань

Завдання 1. Дослідження впливу складу розчину та режиму електролізу на рівномірність товщини мідної фольги. Електроосадження мідної фольги здійснюють у сульфатних розчинах електролітів із різним вмістом міді, сульфатної кислоти, з органічними добавками та без них, при різних густинах струму. Проводять вимірювання товщини фольги. Роблять висновок про якість мідної фольги (зовнішній вигляд, рівномірність по товщині, відповідність заданої і експериментально одержаної товщини фольги, її зчеплення з формою), розраховують вихід міді за струмом, швидкість нарощування мідної фольги та питомі витрати електроенергії.

Завдання 2. Дослідження впливу складу розчину та режиму електролізу на пористість мідної фольги. Електроосадження мідної фольги здійснюють у сульфатних розчинах електролітів із різним вмістом міді та сульфатної кислоти, за різних густин струму. Проводять вимірювання

пористості отриманої фольги. Роблять висновок про якість мідної фольги (зовнішній вигляд, пористість), розраховують вихід міді за струмом, швидкість нарощування мідної фольги та питомі витрати електроенергії.

1.4. Обробка і оформлення результатів

При виконанні «Завдання 1» вихідні дані та результати експерименту заносять до табл.1.4.

Таблиця 1.4 Результати визначення впливу ... на рівномірність мідної фольги

№ п/п	Склад розчину, г/л	Густина струму, А/дм ²	№ точки вимірювання товщини*	Товщина фольги (δ), мкм	Маса форми до осадження, г	Маса форми після осадження, г	Вихід за струмом (Вс), %
			1				
			2				
			...				

* - точки вимірювання товщини відповідають позначенням на рис.1.5.

При виконанні «Завдання 2» вихідні дані та результати експерименту заносять до табл.1.5. Середня товщина осаду металу розраховується за формулою:

$$\delta_n = \frac{\tau \cdot B_c \cdot K_e \cdot i_k}{d_m \cdot 10^2}, \quad (1.1)$$

де τ – тривалість електроосадження, год; d_m – густина металу покриття, г/см³; B_c – катодний вихід за струмом (доля одиниці); K_e – електрохімічний еквівалент металу покриття, г/(А·год); i_k – середня катодна густина струму, А/дм².

Таблиця 1.5 Результати визначення впливу ... на пористість мідної фольги

№ п/п	Склад розчину, г/л	Густина струму, А/дм ²	№ точки вимірювання пористості*	Кількість пор на 1 см ²
			1	
			2	
			...	

* - точки вимірювання пористості відповідають позначенням на рис.1.5.
Також у протоколі розміщують дослідні зразки або їх фотозображення.

1.5. Контрольні питання для допуску до виконання роботи

1. Розкрийте поняття форми і копії у гальванопластиці.
2. Які матеріали використовуються для виготовлення постійних форм?
3. Які є способи знежирення та травлення поверхні металевих форм?
Вкажіть особливості проведення цих операцій в гальванопластичних виробництвах у порівнянні з аналогічними в процесах гальваностегії.
4. Які матеріали використовують для ізоляції металевих форм, їх призначення?
5. Охарактеризуйте прості (сульфатні, фторборатні, нітратні) електроліти та режими електролізу, які використовують для нарощування мідних копій.
6. Які є причини явища виникнення «замків»?
7. У яких випадках утворення «замків» є необхідним технологічним прийомом?
8. Вкажіть конструктивні особливості обладнання для електроформування мідної фольги.
9. Яким чином визначається пористість мідної фольги?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

Технологія виготовлення мідної копії медалі (барельєфу чи товарного знаку)

Мета роботи: дослідження впливу режиму затяжки воскової форми на якість отриманої копії

2.1. Теоретичні відомості

2.1.1. Виготовлення воскових форм, що виплавляють після електроформування

Форми з воскових композицій є найдешевшими і простими у виготовленні, такі форми знайшли використання при виробництві великогабаритних деталей зі значною товщиною стінок [1 – 5].

Воскові форми набули широкого використання як у мистецтві, так і у промисловості. За допомогою воскових форм виготовляють вироби з внутрішніми каналами для охолодження, а також, їх використовують для виготовлення копій поліграфічних форм, різних барельєфів та медальйонів.

Воскові композиції мають відповідати ряду вимог, а саме:

- мати добрі ливарні властивості і не прилипати до поверхні форми та оснащення, для забезпечення отримання гладкої поверхні копії;
- не коробитись та не розтріскуватись при охолодженні після відливання;
- не розм'якшуватись при температурі роботи електроліту.

Для виготовлення цього типу форм використовують матеріали, які можуть бути виплавлені при невисоких (60...170 °С) температурах, для уникнення короблення чи руйнації копії.

Для виготовлення форм, наприклад, в у художній гальванопластиці та поліграфії використовують воскові композиції. Однак, через те, що чистий бджолиний віск крихкий і легко ламається, для виготовлення форм користуються спеціальними композиціями, наприклад, каніфоль 70 % + парафін 10 % + бджолиний віск 20 %.

Для виготовлення зокрема високоточних форм відома воскова композиція, що складається з 20 % церезиту та 80 % озокериту (вміст смоли в озокериті має бути не меншим за 21%). Коефіцієнт усадки такої композиції не перевищує 2...4 %.

Воскові форми виготовляють двома методами – методом вільного лиття та інжекторним методом.

2.1.2. Механічне нанесення струмопровідних шарів графітуванням

Для створення струмопровідних шарів використовують спеціальний лускатий графіт, який розмелюють в у порцеляновому кульковому млині з водою або розтирають у фарфоровій ступці. Найбільш дрібнодисперсний графіт використовується для графітування форм із отриманням невеликих копій, для графітування великогабаритних виробів можна застосовувати більш грубодисперсний графіт, так як він має більш високу електропровідність.

Слід зазначити, що графіт, на відміну від міді, бронзи, срібла і золота, має значно більший питомий опір (від 20 до 1000 Ом). При недбалому графітуванні омичний опір графіту може ще більше зрости. Його слід наносити щільним шаром, щоб частинки графіту добре стикалися між собою. Для підвищення електропровідності графіту, що прискорює нарощування першого шару металу, застосовують хімічні способи обробки графіту. Зокрема, графіт змішують із розчином азотнокислого срібла в етері (діетиловому) і після нанесення на форму піддають дії яскравого світла. Можна заздалегідь обробити графіт сріблом; для цього його змішують із розчином азотнокислого срібла в дистильованій воді, потім сушать, розпушують і насипають на розміщене під джерелом, світла скло. Іони срібла відновлюються до металу, огортаючи кожную частинку графіту.

Більш ефективний спосіб обробки полягає в тому, що графіт, змочений нітратом срібла, піддають прокалюванню, для чого 100 г попередньо обробленого графіту, розводять у вигляді суспензії в 5...8 % розчині нітрату срібла. Висушений графіт, прожарюють до червоного кольору в закритому

тиглі. Після охолодження, прожарений «срібний графіт» розпушують і знову просіюють через дрібне сито. Аналогічним чином отримують «золочений графіт»

Існує також прийом обробки графіту і після графітування гальванопластичних форм. У густу пастоподібну водну суспензію графіту вводять нітрат срібла і, після нанесення на форму піддають дії сірководню; нітрат срібла переходить у сульфід.

Графітування завжди здійснюють із великою обережністю. При нанесенні графіту на форми, що мають тонкий рельєф, треба застосовувати пензлі з м'яким, але не дуже довгим ворсом. Графітування слід здійснювати торцем пензля. З метою запобігання механічних ушкоджень форми, на металевий кінчик пензля слід надягати гумову трубку.

Для графітування зазвичай застосовують акварельні колонкові пензлі від № 8 до № 14, а також більш жорсткі кисті, що використовують в олійному живописі. Крім того, для натирання гіпсових форм використовуються ватні тампони. Воскові форми краще графітувати, коли вони ще не зовсім охололи: тоді зчіплюваність частинок графітового порошку з поверхнею форми значно підвищується. Для цього здійснюють графітування в два прийоми. Попередньо, ще теплу форму обережно припудрюють ватним тампоном, наносячи графіт у надлишку, потім, після охолодження форми, її остаточно графітують із використанням пензля, при цьому ущільнюють графітовий шар [2, 3].

2.1.3. Принцип монтажу струмопідводів у корпусі неметалевої форми

Форми, зняті з рельєфів або скульптури, повинні мати кілька отворів для контактуючих підвісок або дротів, а також отвори для підвішування вантажів. У воскових формах ці отвори зазвичай проколюють у той момент, коли віск ще досить м'який. Отвори розташовують у неробочих частинах форми; вони повинні мати такий діаметр, щоб у них можна було ввести контактуючі дроти (струмовідводи) або підвіски, величина перетину яких забезпечує відсутність нагріву при максимальній робочій густині струму.

З метою пришвидшення процесу затяжки та перешкодженню непродуктивних витрат металу слід використовувати, в якості контактуючих провідників, дроти, в полімерній ізоляції.

У випадку використання неметалевих воскових форм струмовідводи можуть встановлюватись на етапі створення (залиття) форми. Контакт між струмопровідним шаром та металевим струмовідводом можна робити точковим. Краї струмопідводів виводять у найбільш заглиблених місцях рельєфу форми (рис.2.1 а), з метою пришвидшення розповсюдження металу по складно профільному рельєфу форми. Для фіксації струмопровідників у корпусі форми, на їх кінцях створюють або «гачки» - загинають оголені кінці дротів (рис. 2.1 а), або нав'язують вузли (рис. 2.1 б).

При отриманні копій барельєфів незначних розмірів або медальйонів може використовуватись розміщення струмопідводів значної довжини по контуру барельєфу (рис. 2.1 в).

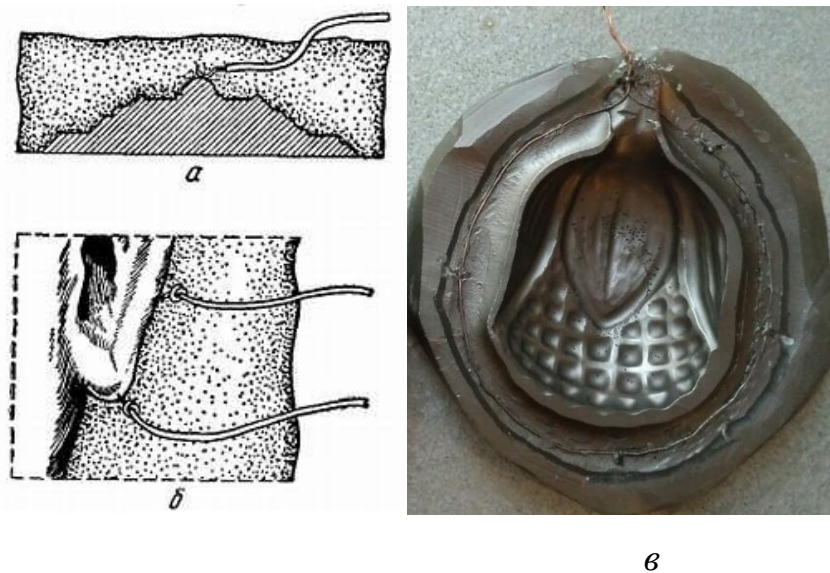


Рис. 2.1. Способи кріплення та фіксації струмопідводів на складно-профільних формах: а – у вигляді гачка; б – у вигляді вузла, в – контактування по контуру.

2.1.4. Гальванічна затяжка поверхні форми

Гальванічна затяжка – гальванічне осадження первинного шару металу по струмопровідному шару форми.

Режим зтяжки за постійної напруги за умови сталості складу розчину фактично забезпечує електроосадження при постійному потенціалі.

На початку процесу зтяжки електроосадження металу відбувається біля виходу металічних контактів струмовідводів у струмопровідному шарі (рис.2.2 а). У випадку нанесення струмопровідного шару, наприклад, із графіту, який має низьку електропровідність провідністю процес формування металевого первинного шару буде відбуватись наступним чином. Оскільки електропровідність графіту на порядок менше за електропровідність міді, струм у гальванічній ванні буде розподілятися переважно на осередки первинного росту міді. Підтримуючи певне стале значення потенціалу (яке, наприклад, відповідає густині струму, значно меншій за граничну) реалізується стабілізація певної сталої густини струму (рис.2.3 а). У міру розростання (переважно горизонтального) осаду міді (рис.2.2 б) по графітованій поверхні форми збільшується робоча площа поверхні електрода, а дійсна густина струму зменшується. Для підтримання сталого значення густини струму, силу струму необхідно збільшувати (рис.2.3 б).

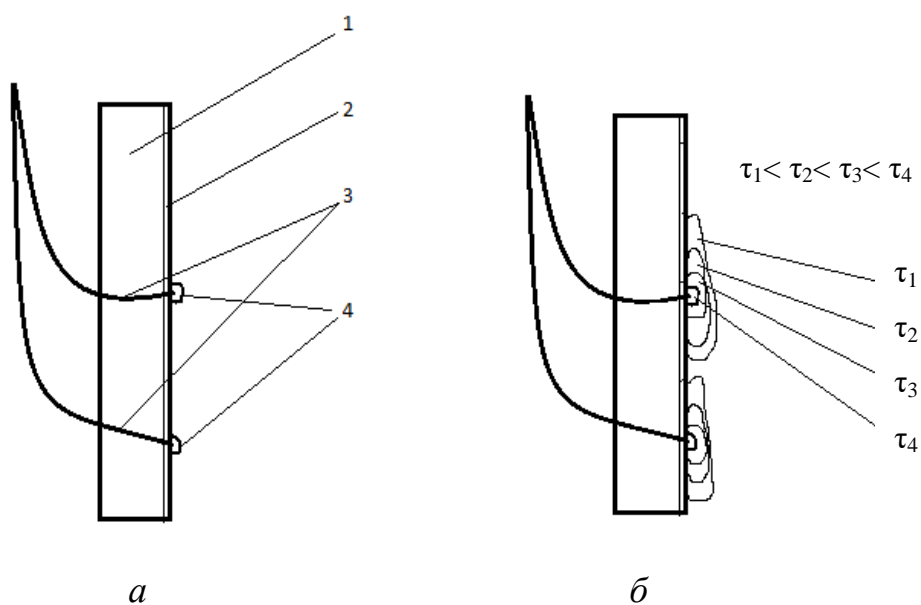


Рис. 2.2. Схематичне зображення оздобленої форми (а) та розростання осаду металу по струмопровідному шару в процесі зтяжки (б): 1 – корпус форми; 2 – струмопровідний шар; 3 – струмопідводи; 4 – осередки первинного росту металу.

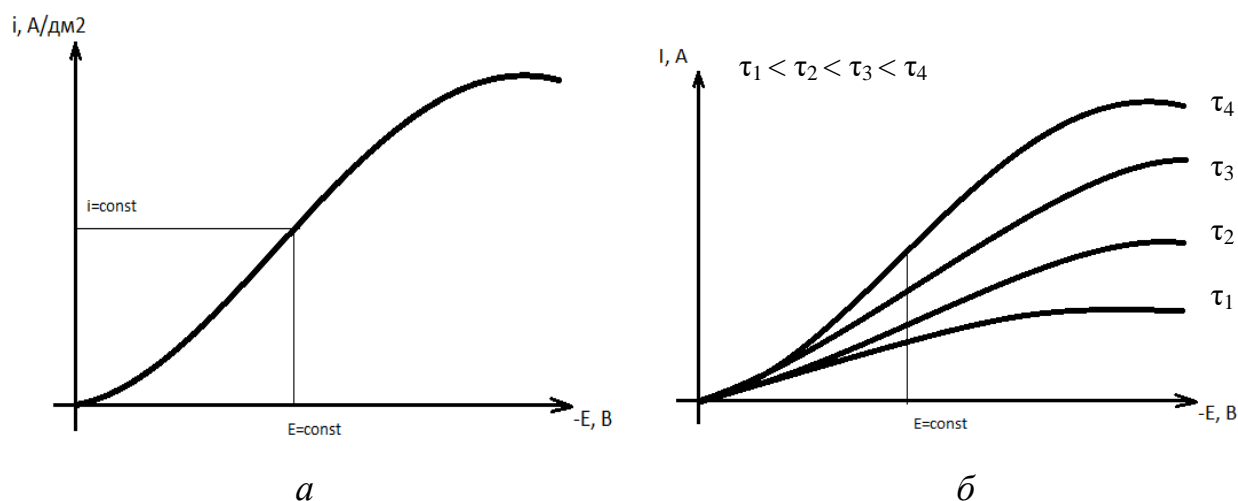


Рис.2.3. Поляризаційна крива в координатах густина струму – потенціал (а) та видозміна поляризаційної кривої в координатах струму – потенціал в процесі затяжки (б).

Спосіб затяжки за постійної напруги дозволяє отримувати найбільш якісні компактні та суцільні осаді металів на струмопровідних шарах неметалевих форм, нанесених, наприклад, шляхом графітування поверхні.

Затяжка форми міддю

Для затяжки форм по провідному шару, зокрема з графіту, можна застосовувати як електроліти нікелювання, так і міднення. Як типовий приклад електроліту для затування форми первинним шаром із міді може використовуватись сульфатний електроліт наступного складу (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 120...160; H_2SO_4 12...15; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 30...50 (мл/л). Режим роботи: густина струму, 0,5...1 А/дм²; температура, 25...30 °С.

Слід відзначити, що з метою уникнення розтравлювання струмопровідного шару міді в електролітах для затяжки форм вміст сульфатної кислоти є незначним. Спирт в електроліти для затяжки вводиться з метою покращення змочування поверхні форми, для підвищення розсіювальної здатності електроліту. Введення спирту в електроліт сприяє полегшенню розповсюдження металу по поверхні форми.

2.1.5. Рівномірність розподілу осаду металу у процесі тривалого електроосадження

Одним із негативних явищ, що обмежує максимальну робочу густину струму та призводить до нерівномірності осаження металу по поверхні катода є нерівномірність розподілу густини струму по поверхні катода. Елімінування цього явища в процесі нарощування значних шарів металів є важливою технологічною задачею, оскільки локальне зростання густини струму може призвести до утворення грубокристалічних дендритних чи дисперсних осадів металів. Утворення таких осадів є небажаним через зменшення загальної чистоти катодного металу, крім того, утворення дендритів може призвести до короткого замикання між катодом та анодом, також зростають непродуктивні витрати металу.

У гальванічній ванні по поверхні катода густина струму може нерівномірно розподілятися, як по вертикалі, так і по горизонталі. Нерівномірність розподілу густини струму по горизонталі зумовлюється переважно недоліками конструкції електролізера. Причинами виникнення нерівномірності вертикального розподілу густини струму, а відповідно і осаження металу є: розшарування робочого розчину за концентрацією у вертикальному напрямку та можлива нерівномірність розподілу потенціалу по висоті форм значних розмірів через омичний опір матеріалу струмопровідного шару [8 – 10].

Заходи з поліпшення рівномірності розподілу металу по поверхні форми

Здатність електроліту рівномірно розподіляти метал по поверхні складно профільного катода називається розсіювальною здатністю електроліту. Вона різна у різних електролітів, але практично завжди недостатня. Тому регулювання товщини осаджуваного металу по поверхні форм є одним з головних елементів технології гальванопластичного виробництва [9, 10].

Основний метод регулювання рівномірності електроосадження металу полягає в застосуванні різних екранів для окремих деталей або цілих – ділянок рельєфу і розміщення форм в касети – екрани (рис.2.4).



Рис.2.4. Екранування електродів у ванні електроекстракції міді: (а) катоди із захисними екранами по краях, (б) взаємне розміщення катодів та анодів з полімерними екранами та елементами для зменшення шкідливих випарів

Екранування застосовується для захисту найбільш виступаючих і гострих елементів деталей форм та країв електродів. Екрани можуть обмежувати проникнення силових ліній або навіть зовсім припиняти осадження металу на окремих ділянках форм і тим самим направляти силові лінії в більш глибоко профільовані місця форми.

Слід відзначити, що зазвичай перетин електроліту завжди більший за площу електродів, і тому силові лінії можуть йти в глиб електроліту. На рис.2.5 а, б, наведені двомірні кольорові графіки розподілу густини струму в об'ємі електролізера та профіль росту осаду на поверхні катода, у випадку коли над електродами і під ними є значний об'єм електроліту. Для запобігання нерівномірності вертикального розподілу густини струму та металу, що зазвичай у значній мірі проявляється при роботі в ваннах великого об'єму, вживають низку заходів. Так, наприклад, форми завантажують в електроліт таким чином, щоб від верхнього краю до дзеркала ванни залишалось не більше 1...2 см (рис. 2.5 в, г). Це суттєво поліпшує рівномірність розподілу металу особливо у верхній частині катода.

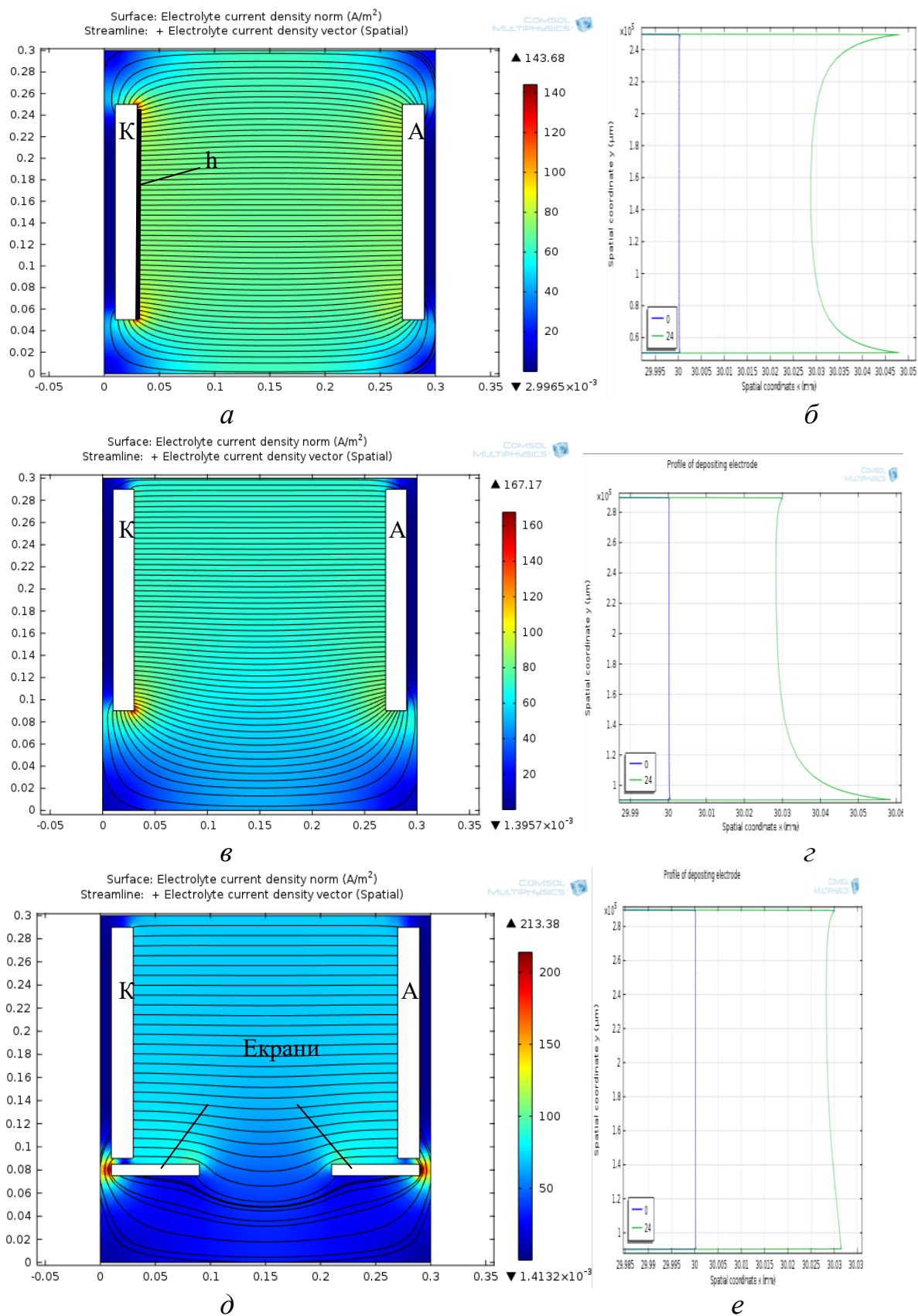


Рис. 2.5. 2D графіки розподілу густини струму та силових ліній у між електродному просторі (*a*, *в*, *д*) та профілі росту осаду на (*h*) вертикальній частині катода (*б*, *г*, *e*). *K* – катод; *A* – анод.

Для усунення впливу бокового підводу струму через об'єм електроліту, що знаходиться нижче форми, під неї підводять екран (рис. 2.5 д, е), цим поліпшується розподіл густини струму і металу по поверхні форми. В результаті цього виходить ніби касета (екран) ізолює краї електродів, унаслідок чого відбувається перерозподіл густини струму і поліпшується рівномірність розподілу металу по поверхні катода.

Роль таких касет можуть частково виконувати рамки, в які укладають катод і анод. Для захисту торцевої частини електродів використовують рамку у вигляді розрізаної хлорвінілової трубки (рис. 2.4 б).

Екрани виготовляють із листової пластмаси (вініліту, акрилату) товщиною 4-5 мм; по кутах у них свердлять отвори для підвішування на м'яких підвісках або на струмовідводах із гумовою ізоляцією. У ванну екрани встановлюють після завішування анода і занурення форм в електроліт.

Одним із яскравих прикладів досягнення рівномірності осадження металу по поверхні складно профільних форм є електроформування з поступовим зануренням форми у гальванічну ванну (рис.2.6).

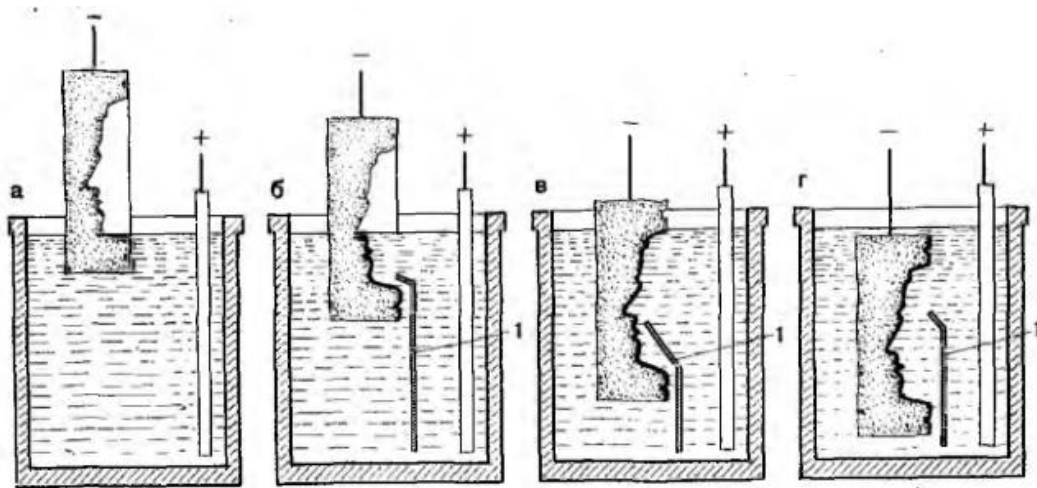


Рис. 2.6. Спосіб нарощування з поступовим зануренням та екрануванням форми, 1 – струмонепровідний екран

На рис. 2.6, представлений спосіб електроосадження копії барельєфу з поступовим зануренням форми із застосуванням екрану, який складається з таких стадій: а - перша стадія нарощування металу на виступаючі елементи

форми, що найближче розташовані до поверхні анода; б - застосування екрану, що захищає вже нарощену нижню частину копії (на цій стадії робочою є поглиблена частина форми); в - установка екрану при зануренні виступаючих частин форми до дзеркала електроліту; г - остаточне занурення форми в електроліт, при якому повністю покривається верхня частина форми.

Ще одним прийомом, який застосовується для поліпшення рівномірності розподілу по поверхні складно профільних форм використання допоміжних анодів із їх спеціальним локальним розташуванням. Зазвичай процесі нарощування металу на глибокопрофільні форми спільно з основними встановлюють спеціальні допоміжні аноди. Їх вводять найбільш заглиблені та віддалені місця форми, куди електричні силові лінії від основних анодів достатній мірі не проникають.

При тривалому нарощуванні металу в ванні без перемішування слід враховувати, що збіднений за металом розчин має меншу питому вагу і піднімається вгору, а більш концентрований розчин тримається на дні ванни. Тому, впродовж електроформування, необхідно ретельно перемішувати електроліт або здійснювати переміщення форми, що стимулюватиме перемішування розчину і вирівнювання його складу [1].

2.2. Методика виконання роботи

2.2.1. Прилади, обладнання та реактиви

Прилади

Амперметр постійного струму М-104, М-1104 або аналогічний класу точності 0,2.

Вольтметр М-2015, М-2017, М-2044, М-2051 або аналогічний класу точності 0,2.

Джерело струму В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Обладнання

Пластикові або плексигласові гальванічні комірки ємністю 0,5 – 1 л.

Аноди мідні з міді марок АМФ або М0.

Допоміжні електричні провідники у вигляді дротів. Елементи кріплення для фіксації провідників. Ємності для відливання воскових форм.

Реактиви, матеріали та розчини

Мідний купорос марок ч.д.а або х.ч. Нітрат міді марок ч.д.а або х.ч. Фосфат, карбонат та хлорид натрію марок ч.д.а. Спирт етиловий 96 %. Розчини нітратної кислоти 10...50 мас.%. Розчини сульфатної кислоти 10...50 мас.%. Розчини електролітів міднення: сульфатний, нітратний тетрафтороборатний. Віск бджолиний. Парафін. Каніфоль. Графіт порошковий марки ГЛ або суспензія «Графітол».

2.2.2 Алгоритм виконання роботи

Складання установки

Для електроформування виробів складають установку, схема якої наведена на рис.2.7.

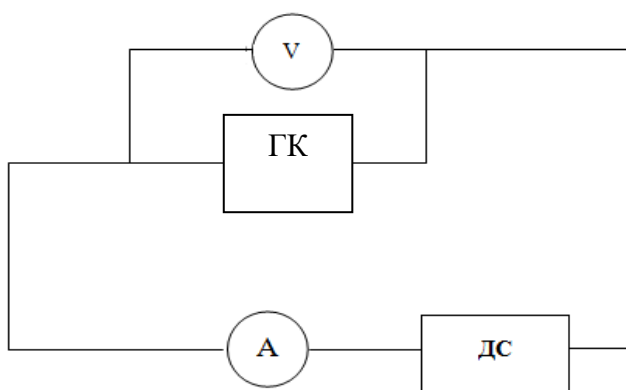


Рис.2.7. Схема установки для електроформування: А – амперметр, V – вольтметр, ДС – джерело струму, ГК – гальванічна комірка.

Виготовлення форми

Воскову композицію (табл. 2.1) готують із складових частин шляхом спільного розплавлення їх в посудині, зануреній у термостат (водяну баню), при температурі 90...100 °С і безперервному перемішуванні.

Таблиця.2.1. Склад воскових композицій (мас. %)

№ п/п	Віск бджолиний	Парафін	Графіт	Скипидар	Каніфоль
1	70	10	16	4	-
2	20	-	40	20	20
3	20	10	-	-	70

Поверхню оригіналу знежирюють, протираючи ватним тампоном, змоченим бензином, уайт-спіритом, гексаном. Оригінал розміщують у металевій чи пластиковій ємності, яку підігрівають до 50...60 °С і заливають розплавлену воскову композицію в простір між оригіналом та стінкою ємності. Воскову композицію охолоджують до 40...50 °С, ножем підрізають форму по всьому периметру, ємність перевертають і відокремлюють форму - проміжну копію разом з оригіналом від дека. Потім натиском пальців дістають оригінал із воскової форми. На неробочих ділянках неохолодженої форми роблять отвори для мідних струмопідводів та підвісів, за допомогою яких форму підвішують на катодну штангу в ванну.

Нанесення струмопровідного шару (СПШ)

Графітування

Підготовлений графіт ретельно втирають пензлем у робочу поверхню форми до появи металевого блиску.

Для нанесення СПШ можна також використовувати металеві порошки, наприклад із міді та її сплавів, оскільки вони мають більш високу електропровідність.

Монтаж форми у гальванічну комірку

Форму підвішують за допомогою мідних гачків на штангу. Мідні гачки виконують також функцію струмопідводів. Від гачків до робочої поверхні форми струм підводиться за допомогою пружинних контактних пристроїв (тонких мідних провідників). На капроновій нитці до нижньої частини форми підвішують вантаж.

Поліпшення змочуваності робочої поверхні форми.

Робочу поверхню форми обливають спиртом чи сумішшю спирту з електролітом міднення (1 : 1) над кюветою і швидко переносять ванну для затиювання.

Затиюжка та електролітичне нарощування мідної копії.

Затиюжку та електролітичне нарощування копії можна проводити в одному і тому ж електроліті (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200,

H_2SO_4 20,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 30 мл/л,

але при різних струмових режимах. При затиюжці підтримують густину струму $0,5 \dots 2 \text{ А/дм}^2$ або напругу на комірці близько $0,3 \dots 1 \text{ В}$, електроліз ведуть за кімнатної температури без перемішування. Тривалість затиюжки може складати декілька годин до нарощування суцільного по всій поверхні шару металу. Після затиюжки густину струму збільшують до $3 \dots 4 \text{ А/дм}^2$, електроліт перемішують мішалкою. Тривалість електролізу розраховують залежності від заданої товщини осаду та густини струму. Аноди марки АМФ повинні бути в чохлах. Можливий інший варіант. Затиюжку проводять у розбавленому електроліті (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150,
H_2SO_4	20,
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	30 мл/л.

А потім переносять форму в концентровані електроліти, наприклад:

- сульфатний (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	230,
H_2SO_4 (d = 1,84)	45,
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	50 мл/л,

за температури 20...50°C, густині струму 2...5 А/дм²;

- нітратний (г/л):

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	500,
HNO_3	10,
БФК	0,1,
NaCl	0,4,

за температури 20...50 °С, густині струму 10...12 А/дм². Підігрівання та перемішування дають можливість використовувати більш високі густини струму. Аноди поміщають у чохли.

Відокремлення копії від форми

Форму разом з копією занурюють у гарячу воду, вона стає м'якою і відокремлюється від копії.

Обробка лицьової поверхні одержаної копії

Копію ретельно промивають гарячою водою, висушують, потім протирають ватним тампоном, змоченим бензином із метою більш повного видалення електроліту і залишків воску. Поверхню копії оксидують або тонують (забарвлюють). Наприклад, для забарвлення копії від темно-

коричневого до чорного кольору її кип'ятять протягом 1 ...2 хв. в у розчині, який містить $K_2S_2O_8$ – 1 %, $NaOH$ – 5 %. Занурюючи копію при температурі 100 °C в у розчин, який містить $NaCl$ - 100 г/л, NH_4NO_3 - 100 г/л, $Cu(NO_3)_2$ - 10 г/л, її надають світло-коричневий колір.

2.3. Варіанти завдань

Завдання 1. Дослідження впливу робочої густини струму при зтяжці форми на якість отримуваної копії.

Зтяжку воскової форми по струмопровідному шару здійснюють у сульфатних розчинах електролітів різного складу при різних густинах струму. Проводять розрахунок середньої товщини осаду. Роблять висновок про якість процесу зтяжки (спираючись на зовнішній вигляд осаду металу). Обирають найбільш якісний варіант зтяжки форми, і проводять нарощування шару основного шару металу.

Завдання 2. Дослідження впливу робочої напруги при зтяжці форми на якість отримуваної копії.

Зтяжку воскової форми по струмопровідному шару здійснюють у сульфатних розчинах електролітів різного складу при різних значеннях напруги на комірці. У процесі зтяжки визначають середню густину струму та проводять розрахунок середньої товщини. Роблять висновок про якість процесу зтяжки (спираючись на зовнішній вигляд осаду металу). Обирають найбільш якісний варіант зтяжки форми, і проводять нарощування шару основного шару металу.

2.4. Обробка і оформлення результатів

Середня товщина осаду металу розраховується за (1.1). Результати дослідів з електроформування представляють у вигляді графіків та фотозображень дослідних зразків.

2.5. Контрольні питання для допуску до виконання роботи

1. Які компоненти входять до складу композицій для виробництва воскових форм?
2. У чому полягає спосіб нанесення струмопровідних шарів на неметалеві форми графітуванням, які є особливості цього способу?
3. Розкрийте суть процесу затяжки форми за постійної напруги.
4. Охарактеризуйте склади електролітів для затяжки форми.
5. Які є причини виникнення нерівномірності розподілу металу по поверхні форми в процесі електроформування?
6. Що таке крайовий ефект?
7. У чому полягає принцип використання екранів з метою поліпшення рівномірності розподілу металу по поверхні форми?
8. Які є додаткові заходи з поліпшення рівномірності розподілу металу по поверхні форми?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

Електроформування виробів із внутрішніми каналами на випалюваній формі

Мета роботи: дослідження впливу товщини гальванічного осаду та способу підготовки поверхні форми на якість виробів, отримуваних електроформуванням на випалюваній формі

3.1. Теоретичні відомості

3.1.1. Матеріали форм, які випалюють

Найбільш поширеними є дерев'яні форми, які використовують для отримання копій великих розмірів. Перевагами дерев'яних форм є те, що вони чинять великий опір вібраційним та ударним навантаженням; мають малий температурний коефіцієнт лінійного розширення. Але матеріал є гігроскопічним, тому необхідно наносити водонепроникну плівку, або проводити операцію просочення; відрізняються властивості дерева в поперечному та поздовжньому напрямках відрізняються; властивості дерева змінюються з часом.

3.1.2. Обробка гігроскопічних дерев'яних форм

На форми, що є гігроскопічними та здатні руйнуватись чи деформуватись у розчинах електролітів, перед нарощуванням копій наносять водонепроникні шари. Зокрема форми просочують чистим бджолиним воском або восковими композиціями з парафіном, церезином, каніфоллю, склад яких схожий із використовуваним для виробництва воскових форм.

Для здійснення процесу просочування форму просушують протягом декількох годин у сушильній шафі. Просушений матеріал, прогрітий до температури плавлення воску, занурюють у розплавлений до рідкого стану віск (температура, якого складає – 50...125 °C – у залежності від складу композиції). При недостатньому прогріванні форми повне просочування у глибину не

відбувається. При просочуванні розплавлений віск витісняє повітря із пор у матеріалі, унаслідок чого виділяються бульбашки повітря. Просочування здійснюють до тих пір поки з форми не перестануть виділятися бульбашки повітря. Зазвичай тривалість просочування складає від 1,5 до 2 год.

У випадку виробництва копій із крупно габаритних дерев'яних форм, їх гігроскопічність також усувають нанесенням водонепроникних плівок із лаків чи масляних фарб. Для цієї мети використовують нітролаки, а також бутварно-формальдегідні лаки типу БФ-2 та БФ-4. Лакування здійснюють шляхом нанесення лаку на поверхню форми пензлем або з використанням розпилювача. Лакування здійснюють поступово у декілька шарів, таким чином, щоб перекривались всі пори, кожен наступний шар наносять після висихання попереднього. На поверхні форми не мають утворюватись патьоки від надлишкової кількості лаку. Для прискорення процесу полімеризації масляної фарби її сушіння слід здійснювати у термостаті, при температурі, достатній для полімеризації.

Перед хімічною металізацією, наприклад сріблом, лаковану поверхню знежирюють та продувають стисненим повітрям [11 – 14].

3.1.3. Способи нанесення струмопровідних шарів (СПШ) на поверхні неметалевих форм

Хімічне сріблення

Хімічне сріблення проводять без застосування струму. Хімічне сріблення засноване на відновленні срібла з розчинів його комплексних солей (аміачних $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ або ціанідних $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$) переважно органічним відновником. У якості останнього застосовують глюкозу у вигляді інвертного цукру, сегнетову сіль, гідразин, формалін та ін.

Для досягнення якісного зчеплення металевого шару із поверхнею форми потрібна дуже ретельна підготовка поверхні останньої. Форми повинні бути не тільки очищені від пилу або інших забруднень, а й промиті дистильованою водою, потім знежирені.

Для підвищення адгезії хімічно осадженого срібла до поверхні неметалевих форм, їх попередньо промивають не менше 1 – 2 хв спиртом, після чого здійснюється процес сенсibilізації, шляхом обробки форми протягом 2 – 5 хв у розчині наступного складу:

SnCl_2 – 5 г/л

HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) – 40 мл / л.

Суть процесу сенсibilізації полягає у наступному. На поверхні форми адсорбується хлорид олова, який гідролізується до основного хлориду під час промивання водою:



Якщо поверхню форми не промивати, то формуються кристали розміром 100...200 нм, які нерівномірно розподілені по поверхні. Після старанної промивки великою кількістю води кристали мають розмір 40...60 нм та розподілені по поверхні форми більш рівномірно.

Утворені кристали сполуки двовалентного олова стимулюють відновлення срібла та є центрами кристалізації.

Після промивання форми дистильованою водою, здійснюють безпосередньо процес хімічного сріблення. Попередньо готують два розчини.

Розчин №1:

AgNO_3 – 4–5 г/л.

NH_3 (р-н 25%) – 12–17 мл/л.

NaOH – 4–5 г/л.

Розчин №2:

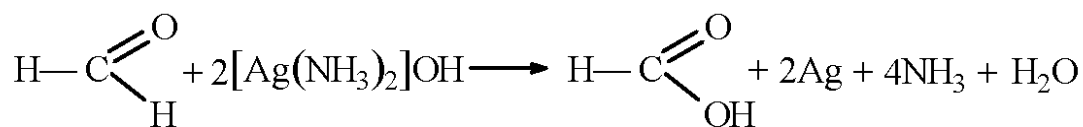
Сахароза – 100 г/л

H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) – 10 г/л.

Безпосередньо перед срібленням у розчин №1 вводять відновник – розчин №2 в кількості 7...8 % (за масою).

У процесі хімічного сріблення відбувається реакція «Срібного дзеркала»: у результаті карбонільна група органічних сполук переходить в у карбоксильну,

а срібло відновлюється до металічного стану з утворенням щільної плівки. Наприклад, реакція відновлення срібла формаліном є наступною:



На якість отриманого хімічним срібленням покриття впливає ряд факторів, одним з яких є швидкість відновлення срібла. При різних швидкостях процесу сріблення змінюється структура осаду срібла. Для отримання найбільш компактного і, як наслідок, хімічно стійкого шару срібла необхідно забезпечити оптимальну не високу швидкість відновлення, яка залежить від температури, концентрації компонентів (солі срібла та відновника), природи відновника.

Зчеплення плівки срібла з поверхнею непровідників не залежить від товщини плівки, але залежить від складу розчину хімічного сріблення та типу відновника. Найбільшу силу зчеплення мають плівки, отримані у розчинах із інвертованим цукром у якості відновника, проміжне положення займають плівки з використанням сегнетової солі і мінімальне зчеплення спостерігається у розчинах із формаліном. У такому ж порядку зростає швидкість відновлення срібла відповідною речовиною (формалін володіє найбільшою швидкістю відновлення).

Також відомо, що зі збільшенням концентрації аміаку відбувається уповільнення реакції відновлення срібла – це може бути пояснено зменшенням ступеня дисоціації аміачного комплексу.

Температура впливає в основному на товщину плівки хімічно осадженого срібла. Процес хімічного сріблення краще проводити при низькій температурі; рекомендується охолоджувати розчини до 10...12 °С. При цьому, швидкість процесу сповільнюється, але срібне покриття осаджується більш щільним і дрібнокристалічним.

Шар срібла, що утворюється при хімічному срібленні, має товщину приблизно в 0,1...0,2 мкм. Повторним срібленням товщина шару може бути збільшена до 0,4...0,5 мкм. Отримане срібне покриття необхідно промити для

видалення шламу і висушити на повітрі або, якщо дозволяє матеріал форми, прогріти в термостаті. Шар, висушений на повітрі або прогрітий в термостаті, більш міцний і стійкий при наступних обробках [3 – 5].

3.1.4. Нанесення СПШ із оксидів металів

Відомі способи формування СПШ із оксидів кадмію, свинцю, титану, які потім у результаті катодної поляризації відновлюються. Деякі оксиди (SnO_2 , In_2O_3 та ін.) мають властивості як СПШ, так і РШ.

Спосіб нанесення СПШ полягає у наступному. Оксид або гідроксид металу диспергують в еластомері (1,3 бутадієн), наносять на поверхню форми. Розчинник випаровується, а дисперсія хімічним або електрохімічним способом відновлюється, в результаті чого утворюється металевий СПШ.

3.1.5. Нанесення сульфідних СПШ

В гальванопластиці СПШ отримують із сульфідів металів – свинцю, міді, срібла, і т.п.

Плівки із PbS отримують таким чином: до розчину, який містить 1...2 г/л нітрату свинцю додають 20...30 г/л гідроксиду калію, при цьому утворюється білий гідроксид свинцю, далі додають 20...30 г/л тіосечовини, в результаті чого отримують чорний сульфід свинцю. Недоліком такого способу отримання сульфиду металу – це *одноразове* використання розчинів.

Для ліквідації вказаного недоліку використовують *адсорбційний* спосіб, перевагами якого є стабільність розчинів, невелика тривалість процесу нанесення та висока точність.

Так, для одержання сульфідних плівок міді поверхню форм після знежирення обробляють розчином, який містить 100 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та 100 мл/л NH_4OH (25%-вий), промивають та занурюють у розчин 100 г/л Na_2S , промивають та висушують. Процес утворення плівки перебігає при кімнатній температурі. Таким чином отримують струмопровідну плівку сульфиду міді.

Сульфідні плівки срібла теж одержують адсорбційним способом, але технологія дещо відрізняється від попередньої. Після підготовки поверхні форму занурюють в у розчин нітрату срібла, потім промивають і загрузають в у герметичну камеру, куди подають газ сірководень.

3.1.5. Нанесення СПШ із графіту розпиленням

Спосіб графітування форм методом розпилення можна використовувати для графітування крупно габаритних форм. Для розпилення графіту, в окремих випадках, можна використовувати піскоструминний апарат або інжектор. Розпилення графіту на поверхню форми здійснюється за допомогою стисненого повітря, попередньо покриту спеціальним шаром із шелакового лаку, каучуку абр воску. Напилення графіту на поверхню форм здійснюють в ізольованій камері. Але при такому способі покриття графітом витрата його значно підвищується. Після графітування розпиленням форми доводиться додатковою обробляти вручну, ущільнюючи нанесений шар графіту.

3.1.6. Нанесення струмопровідних шарів із порошків металів

Спосіб отримання електропровідного шару шляхом нанесення бронзових порошків менш поширений, ніж графітування, так як бронзові порошки міцно пристають тільки до пластиліну або підігрітих воскових композицій, але не до матеріалів, із яких зазвичай виготовляють форми для гальванопластики. Виняток становить срібний порошок, який зв'язується порівняно міцно з будь-яким матеріалом форм.

Для нанесення срібного порошку можна користуватися суспензією порошкоподібного срібла з лаками, що наноситься тонким шаром м'яким пензлем або безпосереднім натиранням сухого порошку на форми. При неправильному приготуванні лакової суспензії з металевим порошком існує небезпека повної інкапсуляції порошку та утворення струмонепровідного шару.

3.1.7. Затяжка форм нікелем

Процес затяжки багато в чому визначається характером провідного шару. Так, наприклад, затягування провідного шару, нанесеного хімічним срібленням, зазвичай проводять в електролітах міднення. Якщо ж срібний провідний шар нанесений вакуумним катодним розпиленням, то затяжка міддю здійснюється дуже важко і доводиться вдаватися до осадження первинного шару металу в нікелевих електролітах.

Однією з важливих вимог до осадів нікелю в гальванопластиці є відсутність внутрішніх напружень у металі, за рахунок чого можлива поява таких дефектів, як гофри, зморшки і навіть відрив нікелевого осаду від поверхні форми. Крім того, дуже важливо, щоб в у нікелевому покритті поєднувалися такі властивості, як висока твердість, еластичність і в'язкість.

Для здійснення процесу затяжки форм нікелем можуть використовуватись електроліти, склад яких наведено в табл.3.1.

Таблиця 3.1. Електроліти нікелювання для затяжки форм

Компонент	Номер електроліту, вміст компоненту (г/л):				
	1	2	3	4	5
Ni SO ₄ · 7H ₂ O	125...145	70	240	140...160	130...170
MgSO ₄ · 7H ₂ O,	20...25	-	-	25...30	15...20
Na ₂ SO ₄	-	-	-	180...220	10...15
NaCl	-	-	-	-	-
KCl	-	-	-	10...15	-
H ₃ BO ₃	25...30	-	30	20...30	20...30
C ₂ H ₅ OH	15...40	-	-	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	-	2	-	-
NH ₄ Cl	-	5,5	-	-	-
NiCl ₂ · 6H ₂ O	-	-	23	-	-
Ni(HCOO) ₂	-	-	15	-	-
CoSO ₄ · 7H ₂ O	-	-	3	-	-
Густина струму, А/дм ²	0,1...0,3	0,5...1,5	5...5,5	0,5...0,8	0,3...0,5
Температура, °C	18...25	25...35	45...50	18...25	18...25
pH	4,8	6,0...6,4	4,6...5	5,6...5,8	4,4...4,8

Електроліт 1 з таблиці, застосовується для затягування форми нікелем по срібному струмопровідного шару, нанесеному вакуумним катодних розпиленням; електроліт 2 – для затягування форми з нанесеним провідним шаром із графіту, третій – для використання в поліграфії .

При осадженні нікелю на графітовий провідний шар рекомендується вводити в електроліт солі амонію, так як їх відсутність веде до отримання дефектних осадів. Це можна пояснити наступним чином: рН в у прикатодному шарі вище, ніж в об'ємі електроліту. При $\text{pH} \geq 7$ на поверхні деталі випадає гідроксид нікелю, що веде до утворення шорсткого покриття. Солі амонію запобігають осадженню гідроксиду нікелю, так як є комплексоутворювачем в у цих межах рН і тим самим не допускають випадіння гідроксидів нікелю. Солі магнію та органічних кислот вводять у розчини для збільшення пластичності осадів.

Електроліт 3, запропонований для використання в поліграфії, відрізняється тим, що для зменшення внутрішніх напружень в осаді і отримання твердих і одночасно еластичних осадів в у нього введена сіль кобальту. Допустима густина струму в цьому електроліті вище зазвичай рекомендованої для затяжки в електролітах нікелювання. Електроліти № 4, 5 використовуються для затяжки металевих форм із нанесеними розділовими шарами.

При перенесенні форм із ванн первинного покриття в ванни нарощування основного шару металу слід дотримуватися ряду правил. Так, якщо затягування форми проводиться нікелем, потрібно пам'ятати про те, що свіжа нікелева поверхня на повітрі дуже швидко пасивується. Пасивна плівка перешкоджає міцному зрощування нікелю з металом при подальшому нарощуванні, тому форми після покриття нікелем потрібно негайно, не промиваючи водою, обробити активуючим розчином. У якості активуючого розчину рекомендується використовувати 10 % розчин сульфатної кислоти, після обробки яким форму, не промиваючи водою, завішують у ванну [4, 5].

3.2. Методика виконання роботи

3.2.1. Прилади, обладнання та реактиви

Прилади

Амперметр постійного струму М-104, М-1104 або аналогічний класу точності 0,2.

Вольтметр М-2015, М-2017, М-2044, М-2051 або аналогічний класу точності 0,2.

Джерело струму В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом. Бруски з деревини м'яких порід (клен, тополя) або порожнисті стовбури чагарнику

Обладнання

Пластикові або плексигласові гальванічні комірки ємністю 0,5 – 1 л.

Аноди мідні з міді марок АМФ або М0.

Катоди у вигляді пластин із нержавіючої сталі марки Х18Н9Т або титану.

Допоміжні електричні провідники у вигляді дротів. Елементи кріплення для фіксації провідників.

Реактиви та розчини

Мідний купорос марок ч.д.а або х.ч. Нітрат міді марок ч.д.а або х.ч. Фосфат, карбонат та хлорид натрію марок ч.д.а. Сульфат, сульфамат та хлорид нікелю марок т або ч.д.а. Борна кислота марки т або ч.д.а. Спирт етиловий 96 %. Розчини нітратної кислоти 10 – 50 мас.%. Розчини сульфатної кислоти 10 – 50 мас.%. Розчини електроліти міднення: сульфатний, нітратний тетрафтороборатний. Електроліти нікелювання – сульфатний та сульфаматний. Графіт порошковий марки ГЛ або суспензія «Графітол».

3.2.2. Алгоритм виконання роботи

Складання установки

Для електроформування виробів на випалюваній дерев'яній формі складають установку, схема якої наведена на рис.2.7 (див. ст. 33).

Виготовлення форми

Форму довільної конфігурації виготовляють різанням по дереву. В якості матеріалу форми використовують м'які породи деревини (клен, тополя) або порожнисті стовбури чагарнику. Габаритні розміри форми не повинні перевищувати 4 x 6 x 1 (см).

Підготовка поверхні форми перед нарощуванням копії

Висушування дерев'яної форми. Перед подальшою обробкою форма має бути добре висушена в сушильній шафі.. Температуру сушіння повільно піднімають від кімнатної до 50...60 °С. Час сушки залежить від товщини стінок форми.

Нанесення вологонепроникної плівки. Через те, що дерево є матеріалом гігроскопічним, на всю поверхню дерев'яної форми необхідно нанести захисну вологонепроникну плівку із лаку, оліфи, клею. Для цього використовують нітролак або клеї типу БФ-2, БФ-4. Покривають поверхню форми за допомогою пензля, повторюючи операцію декілька разів, щоб закрити всі пори. Кожний наступний шар наносять тільки після висихання попереднього. Весь лак (клей, оліфа) повинен увібратися в поверхню форми і добре висохнути. Якщо форму покривають оліфою, то необхідно сушити її за температури, достатньо високій для її полімеризації.

Нанесення струмопровідного шару (СПШ). СПШ наносять або хімічним способом (осадження сульфідів металів), або графітуванням поверхні форми. За другим способом пензлем втирають графіт у робочу поверхню форми до появи металевого блиску.

Поліпшення змочування робочої поверхні. Робочу поверхню форми обливають спиртом чи сумішшю спирту з електролітом міднення (1:1).

Затяжка поверхні копії

Затяжка форми здійснюється в сульфатному електроліті міднення такого складу (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150,
H_2SO_4	20,
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	30 мл/л.

за температури 15...25 °С, при густині струму 0,5 А/дм² або за сталої напруги 0,5 В, протягом 40...50 хв.

Також затяжка може здійснюватись в електроліті нікелювання такого складу (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70,
NH_4Cl	5,5,

при густині струму 0,5...1 А/дм², температурі 25...35 °С, перемішуванні; рН розчину 6...6,4.

Нарощування основного шару металу

Нарощування нікелевої копії може здійснюватись у сульфатного електроліту (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240,
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45,
H_3BO_3	30,

при густині струму 5...10 А/дм², температурі 50 °С, перемішуванні; рН розчину 4...4,5.

Нарощування копії з міді може здійснюватись у таких електролітах:

- сульфатному (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	230,
H_2SO_4 (d = 1,84)	45,
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	50 мл/л,

за температури 20...50 °С, густині струму 2...5 А/дм²;

- нітратному (г/л):

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	500,
HNO_3	10,
БФК	0,1,
NaCl	0,4,

за температури 20...50 °С, густині струму 10...12 А/дм². Підігрівання та перемішування дають можливість використовувати більш високі густини струму. Аноди поміщають в у чохлах.

Відокремлення копії від форми та контроль якості

Із неробочої поверхні знімають вологонепроникну плівку механічним способом (скальпелем, ножом). Потім дерев'яну форму випалюють.

Якість одержаної копії контролюють по зовнішньому вигляду і заміром товщини стінок.

3.3. Варіанти завдань

Завдання 1. Дослідження впливу товщини мідного осаду на якість копії, отриманої електроформуванням із використанням дерев'яної випалюваної форми. Затяжку форми здійснюють у сульфатному електроліті міднення. Після нарощування основного шару металу (міді) товщиною 10, 25, 50, 100 мкм здійснюють видалення форми шляхом випалювання. Після випалювання форми порівнюють якість копій із різними товщинами гальванічного осаду металу і роблять висновок про необхідну мінімальну необхідну товщину копії.

Завдання 2. Дослідження впливу способу зтяжки на якість металевого осаду копії, отриманої електроформуванням із використанням дерев'яної випалюваної форми. Зтяжку форми здійснюють в електролітах міднення або нікелювання. Після нарощування основного шару металу та видалення форми порівнюють результати і роблять висновок про причини виникнення певного роду дефектів.

Завдання 3. Дослідження впливу способу нанесення струмопровідного шару на якість копії. На декілька форм із однакового матеріалу здійснюють нанесення струмопровідного шару різними способами: графітування, нанесенням металевих порошків, осадженням електропровідного шару сульфідів свинцю. Здійснюють процес зтяжки в електроліті міднення чи нікелювання, роблять висновок про вплив способу нанесення струмопровідного шару на якість отриманого осаду у процесі зтяжки.

3.4. Обробка і оформлення результатів

Середня товщина осаду металу розраховується за формулою (1.1), див. ст. 19. Результати дослідів із електроформування представляють у вигляді розрахунків товщини гальванічного осаду металу та фотозображень дослідних зразків.

3.5. Контрольні питання для допуску до виконання роботи

1. Які матеріали використовують для виготовлення випалюваних форм?
2. У чом полягає обробка гідрофільних форм?
3. Охарактеризуйте хімічні способи створення струмопровідного шару на поверхні не електропровідної форми.
4. Які є особливості створення струмопровідного шару з графіту з використанням розпилення графіту?
5. У чому полягають особливості процесу зтяжки форми нікелем?
6. Які особливі компоненти вводять в електроліти нікелювання, що використовуються для зтяжки форми?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4

Технологія виготовлення металевих трубок електроформуванням із використанням форм із легкоплавких сплавів

Мета роботи: дослідження впливу способу підготовки поверхні форми з легкоплавкого сплаву на якість гальванічного осаду металу у процесі електроформування нікелевих трубок

4.1. Теоретичні відомості

4.1.1. Виготовлення форм із легкоплавких сплавів

Виготовлення форм із легкоплавких сплавів є одним із зручних способів репродукції ювелірних та дрібних виробів. Такі форми можна знімати з майстер моделей із пластмаси, гіпсу, дерева, тугоплавких воскових композицій.

Зручність пов'язана з легкістю видалення цих форм шляхом розплавлення у гарячій воді чи у масляній бані, для якої використовується масло зі значною температурою спалахування.

Приклади легкоплавких сплавів наведені у табл. 4.1.

Таблиця 4.1. Склад легкоплавких сплавів

	Температура плавлення, °C	Хімічний склад, мас. %				
		Cd	Bi	Pb	Sn	Hg
Дуже легкоплавкий	48	6	36	28	-	30
Анатомічний	60	-	53,5	17	19	10,5
Сплав Вуда	68	12,5	50	25	12,5	-
Легкоплавкий	82	1,1	50	42,9	-	-
Сплав для тонкого лиття	92	-	50	30	20	-
Сплав Розе	100	-	50	28	22	-

Однак, як видно з таблиці найбільш легкоплавкі сплави містять у своєму складі ртуть, що обмежує їх практичне використання.

Технологія роботи з легкоплавкими сплавами. Задля запобігання окисненню легкоплавкі сплави слід розплавляти під захисним шаром розчину аміаку або дрібнодисперсного деревного вугілля. Сплави не варто перегрівати

значно вище за температуру кипіння. Форми перед литтям мають бути абсолютно сухими, у разі використання металевих форм їх слід підігрівати, з метою запобігання застиганню сплаву до моменту повного заповнення форми.

Сплав слід заливати суцільним струменем, на невеликій відстані від моделі (форми), з метою запобігання потрапляння у нього повітря та утворення раковин.

Після виготовлення форми легкоплавким припоєм кріплять підвіски-струмопідводи для форм. Для уникнення підплавлення, паяння струмопідводів до форми здійснюють дуже обережно. Струмопідводи так само можна закріплювати у формі під час лиття.

Неробочу частину форми вкривають лаком або воском для запобігання осадженню металу.

У деяких випадках перед процесом електроформування поверхню форми з легкоплавких сплавів пасивують, із метою перешкоджання процесу контактного витіснення компонентами розчину компонентів сплаву [1 – 3].

4.1.2. Нанесення розділових шарів

Основне призначення розділового шару – забезпечення відокремлення копії від форми. В свою чергу розділові шари повинні мати якомога меншу товщину та забезпечувати достатню електричну провідність.

Розділові шари можна поділити на три види: неорганічні, органічні та металеві.

Металеві розділові шари. Металеві шари у вигляді гальванічних покриттів наносять із таких металів, на поверхні яких міститься природний стійкий для подальшої роботи оксидний шар або у випадку більш простого технологічного процесу створення пасивного шару на металі покриття. Зокрема з цією метою може здійснюватись електроосадження срібла, нікелю, та хрому.

Неорганічні розділові шари. До неорганічних розділових шарів відносяться: оксидні, сульфідні, хроматні, фосфатні, йодидні, тощо. Оксидні

шари можуть бути природними (титан, нікель), та спеціально сформованими (алюміній).

Для нанесення розділової хроматної плівки на легкоплавкі сплави, що гальмує процес контактного обміну в процесі електроосадження (міді) та сприяє кращому відділенню матеріалу копії від форми в процесі виплавляння останньої, може використовуватись розчин, що містить 6 г/л біхромату натрію та 9 мл/л концентрованої сульфатної кислоти. Обробка здійснюється при $t = 50 \dots 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 10...30 с.

4.1.3. Особливості затяжки форми з легкоплавких сплавів

Отримання якісних нікелевих осадів на формах із легкоплавких сплавів шляхом безпосереднього гальванічного електроосадження нікелю є складною задачею і потребує використання розчинів електролітів нікелювання зі спеціальним складом. Це пов'язано з тим, що основним компонентом легкоплавких сплавів, та зокрема сплаву Вуда є кадмій, у наслідок чого можливий контактний обмін між іонами нікелю та металом форми.

Більш простою є технологія, що включає затяжку форми з легкоплавкого сплаву міддю з комплексного електроліту. Зокрема з цією метою може використовуватись пірофосфатний електроліт.

З пірофосфатних електролітів отримують мідні осади з дрібнозернистою структурою. При нанесенні тонких шарів міді формуються гладкі, блискучі або напівблискучі осади.

У гальванопластиці пірофосфатні електроліти, крім нарощування первинного шару на форми з легкоплавких сплавів, можуть використовуватись для отримання копій на складно профільних формах. Недоліком пірофосфатних електролітів є порівняно невисока максимальна густина струму електроосадження, можливість включення у осади міді фосфору, пасивація анодів у процесі роботи. Останнє може призводити до розбалансу рН електроліту та виходу його з ладу, що супроводжується осадженням неякісних

темних осадів міді. Зокрема для електроформування може використовуватись електроліт такого складу (див. табл. 4.2).

Недоліком також є те, що при тривалій роботі електроліту через накопичення фосфатів та зменшення розчинності пірофосфатного комплексного аніону зменшуватиметься гранична, а отже і максимальна робоча густина струму.

Таблиця 4.2. Пірофосфатний електроліт для нарощування мідних копій

Склад електроліту		Режим роботи		pH
Компонент	С, г/л	Температура, °C	Густина струму, А/дм ²	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	90 – 100	55 – 60	1 – 2,5	8 – 8,8
K ₄ P ₂ O ₇	335 – 400			
NH ₄ OH(25%р-р)	2,5 – 3			
Лимонна кислота	8 – 10			

4.1.4. Електроліти для нарощування основного шару нікелю в гальванопластиці

Сульфатні електроліти

Основними вимогами до осадження нікелю в гальванопластиці є:

- використання якомога більших густин струму електроосадження,
- висока розсіювальна здатність,
- висока механічна стійкість осадів.

Електроліти, які використовуються для гальванопластичного нарощування товстих нікелевих осадів, наведені в табл.4.3.

Таблиця 4.3. Сульфатні електроліти для нарощування нікелевих копій

Компонент	№ електроліту, вміст компонентів (г/л)		
	1	2	3
NiSO ₄ •7H ₂ O	170	240	360
NiCl ₂ • 6H ₂ O	-	45	-
H ₃ BO ₃	-	30	30
NaCl	10	-	4
NaCH ₃ COO	50	-	-
CH ₃ COOH (80%)	1	-	-
NaF	-	-	15
Густина струму, А/дм ²	4...8	3...5	1,5
pH	2	4 ...4,5	5,6
Температура, °C	70...72	50...60	40

Як видно з табл. 4.3, електроліти відрізняються за концентрацією солі нікелю, температурою і робочою густиною струму. Електроліт №1 з таблиці запропонований для застосування в поліграфії і дозволяє отримувати мало напружені осаді нікелю значної товщини. Електроліт №2 є базовим і найбільш широко використовується у гальванопластичі. Електроліт №3 використовується для нарощування металу на цинкові сплави, для можливості роботи при підвищених значеннях pH у нього вводиться фторид натрію.

Швидкісні електроліти нікелювання

Необхідність нарощування осадів металів значної товщини (до декількох мм) викликає необхідність у інтенсифікації процесу електроосадження за рахунок збільшення робочої густини струму. Останнє, у випадку нікелювання, реалізується за рахунок збільшення концентрації іонів металу у розчині, шляхом заміни сульфату нікелю на більш розчинні фторборат, гексафторсилікати або сульфамат [2].

Для швидкісного електроосадження нікелю використовуються фторборатні або гексафторсилікатні та сульфаматні електроліти. Вони дозволяють здійснювати осадження при високій густині струму.

Осади виходять світлі і еластичні. Склад фторборатного електроліту наведено в табл. 4.4 (електроліт №1). В електроліт додатково вводять невелику

кількість HBF_4 для підтримання рН електроліту на відповідному рівні. Вихід нікелю близький до 100 %.

Таблиця 4.4. Склади швидкісних електролітів нікелювання

Склад електроліту			Режим роботи		рН
№ п/п	Компонент	С, г/л	Температура, °С	Густина струму, А/дм ²	
1	$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ H_3BO_3	300 – 400 10 – 15 10 – 15	45 – 55	10 – 20	3 – 3,5
2	Ni SiF_6 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ H_3BO_3	400 – 700 25 – 50 30 – 40	20 – 50	до 15	0,5 – 1
3	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2$ NaCl H_3BO_3 Сахарин Лаурилсульфат натрію	280 – 300 12 – 15 25 – 30 0,5 – 1,5 0,1 – 1	50 – 60	5 – 12	3,6 – 4,2
4	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ H_3BO_3	550 – 600 3 – 7 10 – 40	60 – 65	до 20	3,5 – 4,0

Фторборатний електроліт дає змогу отримувати осади металу з підвищеною твердістю. Недоліком даного електроліту є токсичність та висока вартість компонентів.

Більш дешевим із точки зору вартості основних компонентів є гексафторсилікатний або кремнійфтористоводневий електроліт, склад якого наведено в табл. 4.4 (електроліт №2).

Для отримання покриттів із мінімальними внутрішніми напруженнями використовуються сульфаматні електроліти. Ці електроліти застосовуються для нанесення товстих шарів нікелю, а також, при покритті неметалів по провідному шару або металів по роздільному шару, а також для осадження спеціальних (наприклад, магнітних) покриттів. Сульфаматні електроліти також дозволяють отримати пластичні осади з дуже великим ступенем зчеплення з основою (струмопровідним шаром).

Базовий склад сульфаматного електроліту наводиться в табл. 4.4 (електроліт № 3).

Для високошвидкісного нарощування значних шарів нікелю може використовуватись електроліт № 4 (табл. 4.4), швидкість осадження нікелю може становити 250 мм / год.

4.1.5. Загальні теоретичні положення електроосадження нікелевих осадів

Кислотність електроліту і густина струму є дуже важливими і взаємопов'язаними параметрами електрохімічного нікелювання. Значення рН електроліту нікелювання має перебувати в досить визначеному інтервалі, і, в залежності від призначення, у гальванопластиці може варіюватись від рН 2 до рН 5,5. У процесі роботи ванни нікелювання рН електроліту постійно змінюється і, як правило, в більшу сторону. Це пов'язано з тим, що при активній роботі анодів (без пасивації) за рахунок спільного з нікелем виділення на катоді водню відбувається підлюговування електроліту. Природно, що найбільш сильне підлюговування електроліту відбувається в прикатодному шарі.

Верхня межа рН лімітується інтенсивним гідратоутворенням у прикатодному шарі, що призводить до утворення більш щільної і товстої гідроксидної плівки та знижує ефект блискоутворення. Крім того, утворення в прикатодному шарі товстої і щільної плівки гелеподібного гідроксихлориду і гідроксиду нікелю ускладнює процеси дифузії іонів нікелю з об'єму розчину до катода. В результаті утруднення доставки і, відповідно, зменшення концентрації іонів нікелю в прикатодному шарі, знижується вихід за струмом і відбувається ще більш сильне підлюговування прикатодного шару. Основні солі нікелю, що включаються при цьому до складу покриття, роблять його крихким, шорстким із темним жовтуватим відтінком.

Нижня межа рН обумовлена декількома наступними причинами. При зниженні рН, катодний вихід за струмом нікелю різко знижується, а водню навпаки збільшується. Атомарний водень, що виділяється на катоді може

впроваджуватися в кристалічну ґратку металу, молізуватися в дефектах кристалічної ґратки, розвивати там великі тиски, що призводить до, так званої, водневої крихкості. Крім того, збільшення кількості водню призводить до збільшення ймовірності виникнення пітингу. Також зниження рН електроліту призводить до зменшення інтенсивності блиску та утворення пітингів на покритті.

Отже, кислотність електроліту в значній мірі визначає допустимий інтервал густин струму. Чим нижче рН електроліту, тим вище допустима густина струму [1 – 5].

4.1.6. Особливості технологічного процесу електроосадження нікелевих осадів значної товщини

Електроформування значних до декількох міліметрів за товщиною шарів нікелю, особливо на непровідні форми, являє собою більш важке завдання, ніж електроосадження нікелевих покриттів (товщиною ~10 мкм) у гальваностегії.

Для процесу електроформування деталей із нікелю дуже важливо дотримуватися сталості температури під час всього процесу електролізу (допустимі коливання лише в межах 1...2 °С). Сталість температури необхідна для нарощування якісних ненапружених осадів металу. З цією метою ванни для електроформування необхідно оснащати реле і терморегуляторами.

При нарощуванні товстих шарів нікелю неприпустимі перерви струму під час процесу; навіть перерва в одну хвилину може привести до розшарування нарощуваного осаду. Тому гальванічний цех, де відбувається електроформування деталей із нікелю та його сплавів, необхідно обладнати акумуляторними батареями, включеними в якості буфера на випадок виходу з ладу мотор-генератора або випрямляча, від якого живляться ванни.

Органічні добавки, що широко застосовуються в гальваностегічному нікелюванні для нанесення нікелевих покриттів із високим ступенем блиску і твердістю, повністю виключаються з електролітів для електроформування, внаслідок значного впливу на механічні властивості осаду. Допускається лише

введення добавок типу сахарину та лаурилсульфату натрію. Сахарин може вводитись в електроліт із метою підвищення пластичності у випадку електроосадження нікелю по первинному струмопровідному шару. Лаурилсульфат – диспергатор змочувач, вводиться в розчини для полегшення видалення водню з поверхні нікелю, частково інгібує процес наводнювання.

Для ретельного очищення нікелевих електролітів від органічних і інших забруднень, вкрай шкідливих при гальванопластичному нарощуванні товстих шарів нікелю, рекомендується проводити постійну фільтрацію електроліту через вугільний фільтр.

У електролітах нікелювання, що використовуються для електроформування виробів, рекомендується використовувати низьку концентрацію хлоридів, так як збільшення вмісту останніх викликає збільшення внутрішніх напружень у нікелевих осадах.

При гальванопластичному нарощуванні нікелю необхідно застосовувати тільки хімічно чисті солі, вальцьовані аноди марки Н-1 і готувати електроліти на дистильованій або деіонізованій воді. Аноди мають бути розміщені у чохлах з хлоринової тканини. Аналіз і коригування електролітів за всіма компонентами повинні проводитися регулярно в установлені терміни. Коригування величини рН гальванічної ванни слід здійснювати 2 – 3 рази на зміну, солями – раз на тиждень, за результатами хімічного аналізу, причому солі перед коригуванням обов'язково необхідно розчинити в окремій посудині [2].

4.2. Методика виконання роботи

4.2.1. Прилади, обладнання та реактиви

Прилади

Амперметр постійного струму М-104, М-1104 або аналогічний класу точності 0,2.

Вольтметр М-2015, М-2017, М-2044, М-2051 або аналогічний класу точності 0,2.

Джерело струму В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Обладнання

Пластикові або плексигласові гальванічні комірки ємністю 0,5 – 1 л.

Аноди мідні з міді марок АМФ або М0.

Катоди у вигляді пластин із нержавіючої сталі марки Х18Н9Т або титану

Допоміжні електричні провідники у вигляді дротів. Елементи кріплення для фіксації провідників. Скляні трубки для виготовлення форм із легкоплавких сплавів.

Реактиви та розчини

Мідний купорос марок ч.д.а або х.ч. Нітрат міді марок ч.д.а або х.ч. Фосфат, карбонат та хлорид натрію марок ч.д.а. Сульфат, сульфамат та хлорид нікелю марок т або ч.д.а. Борна кислота марки т або ч.д.а. Спирт етиловий 96 %. Розчини нітратної кислоти 10 – 50 %. Розчини сульфатної кислоти 10 – 50 %. Розчини електроліти міднення: сульфатний, нітратний тетрафтороборатний. Електроліти нікелювання – сульфатний та сульфаматний. Свинець, сплав Вуда, сплав Розе.

4.2.2. Алгоритм виконання роботи

Складання установки

Для одержання мідної фольги складають установку, схема якої наведена на рис.2.7.

Виготовлення форми

Форму виготовляють зі сплаву Вуда (Bi -50%, Pb - 25%, Sn - 12,5%, Cd - 12,5%), температура плавлення – 70°C.

Сплав Вуда розплавляють у фарфоровому тиглі і за допомогою водоструминного насоса затягують у скляні трубки діаметром 0,5...1,0 см, довжиною 20...50 см. Після охолодження скляні трубки розбивають, поверхню металевих циліндрів звільняють від уламків скла і використовують як форму.

Підготовка поверхні форми

Підготовка поверхні форми зі сплаву Вуда може складатись із таких операцій:

- знежирювання хімічне в бензині, ацетоні чи уайт-спіриті;
- знежирювання електрохімічне на катоді в розчині, який містить по 15 г/л NaOH і Na₂CO₃ при густині струму 1,5...3,0 А/дм², температурі 25...40 °C протягом 30...40 с або хімічне у розчині такого ж складу, або механічне з використанням віденського вапна чи соди;
- активація поверхні форми в 5% розчині H₂SO₄ за кімнатної температури протягом 2...5 с;
- нанесення хроматної плівки із розчину, який містить: 6 г/л K₂Cr₂O₇ і 9 мл/л H₂SO₄(d=1,84 г/см³) при 50...60 °C протягом 30 с. Ця операція виконується для того, щоб на поверхні одержаної копії не залишилося часток сплаву Вуда при виплавці форми.

Затяжка

Для формування первинного шару наносять мідь із пірофосфатного електроліту, склад якого наведено в табл.4.2, за температури 55...60 °C, густині

струму $0,5 \text{ А/дм}^2$ протягом 40...50 хв, рН розчину 8,0...8,8. Можна використовувати також будь-який інший лужний електроліт, оскільки в кислих електролітах сплав Вуда нестійкий.

Також затяжка може здійснюватись у сульфатному електроліті (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 150,

H_2SO_4 20,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 30 мл/л,

за температури 15...25 °С, густині струму $0,5 \text{ А/дм}^2$ протягом 40...50 хв.

Електролітичне нарощування нікелевої копії

Нарощування нікелевої трубки може здійснюватись у сульфатному (№2, табл. 4.3) або сульфаматному електроліті (№3, табл. 4.4). Аноди обов'язково розміщують в у чохлах. Тривалість електролізу розраховують в у залежності від необхідної товщини осаджуваного нікелю та густини струму.

Відокремлення копії від форми

Після електролізу форму разом із копією промивають, висушують. Потім форму видаляють, виплавляючи її в масляній ванні при температурі 120...125 °С. Якщо сплав не повністю видаляється з внутрішньої поверхні - стінок копії-трубки, то його витравлюють в у розчині, який містить:

FeCl_3 150 г/л,

HCl (d=1,19) 150 мл/л,

CH_3COOH 250 мл/л.

4.3. Варіанти завдань

Завдання 1. Дослідження впливу способу затяжки форми на якість металевго осаду. Підготовку поверхні форм здійснюють за наведеною в підрозділі 4.2.2 методикою. Затяжку форми здійснюють у сульфатному або пірофосфатному електроліті міднення. Після нарощування основного шару

металу та видалення форми порівнюють результати і роблять висновок про причини виникнення певного роду дефектів.

Завдання 2. Дослідження впливу способу створення розділового шару на якість металевого осаду. Підготовку поверхні форм за першим способом здійснюють за наведеною методикою 2.2.3, за другим способом операції активування та нанесення хроматного розділового шару не проводять. Затяжку форми здійснюють у сульфатному або пірофосфатному електроліті міднення. Після нарощування основного шару металу та видалення форми порівнюють результати і роблять висновок про причини виникнення певного роду дефектів.

4.4. Обробка і оформлення результатів

Середня товщина осаду металу розраховується за формулою (1.1), див. стор. 19. Результати дослідів із електроформування представляють у вигляді розрахунків товщини гальванічного осаду металу та фотозображень дослідних зразків.

4.5. Контрольні питання для допуску до виконання роботи

1. Для чого у гальванопластиці використовуються форми з легкоплавких сплавів?
2. Назвіть основні компоненти легкоплавких сплавів.
3. Назвіть типи розділових шарів та способи їх створення.
4. У чому полягає технологічний процес підготовки поверхні форм?
5. У чому полягають особливості процесу затяжки форм з легкоплавких сплавів?
6. Електроліти для нарощування нікелевих осадів у гальванопластиці.
7. У чому полягають переваги сульфатних та тетрафтороборатних електролітів нікелювання?
8. Назвіть вимоги до проведення процесу гальванічного нікелювання при електроформуванні виробів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5

Технологія одержання нікелевих виробів гальванопластичним способом

Мета роботи: дослідження впливу струмового режиму, складу та рН електроліту на якість композиційного металевого покриття

5.1. Теоретичні відомості

5.1.1. Електроосадження композиційних електрохімічних покриттів (КЕП)

КЕП – це функціональні гальванічні покриття, що у своїй структурі містять включення дисперсної фази. Електроосаджений метал грає роль зв'язки (матриці), у якому розподіляються частинки дисперсної фази (армуючі елементи).

У порівнянні зі звичайними гальванічними покриттями, КЕП мають такі властивості: підвищену зносостійкість, корозійну стійкість, антифрикційні властивості та ін.

Існує два відмінні способи отримання КЕП, які відрізняються за реалізацією процесу співосадження металу і дисперсної фази:

1 – співосадження металів із диспергованими в електроліті частинками, характерні розміри яких складають до 30 – 40 мкм і дозволяють підтримувати їх у зваженому стані;

2 – співосадження металу з частинками дисперсної фази розміром від 60 мкм та більше, що знаходяться в стаціонарному стані на поверхні деталі у процесі електроосадження КЕП.

5.1.2. Отримання КЕП шляхом зарощування дисперсної фази, що знаходиться на поверхні виробу

Цим способом отримують різноманітного роду інструменти, що використовуються для буріння, шліфування, полірування, розмірної обробки, стоматологічний інструмент [15, 16]. Зокрема прикладом такого роду є

«алмазний інструмент», у якому робоча поверхня виготовляється шляхом гальванічного зарощування дисперсного абразиву (синтетичного алмазу, нітриду бору, електрокорунду і т. ін.) гальванічною металевою зв'язкою у процесі електроосадження металу (рис.5.1).



Рис. 5.1. Алмазний інструмент: а – шліфувальний алмазний круг; б – алмазні стоматологічні бори; в – інструмент для обробки кам'яної породи. 1 – корпус інструменту; 2 – робоча поверхня інструменту отримана гальванопластичним формуванням метал композиційного алмазовмісного покриття

Формування функціонального КЕП на робочій поверхні алмазного інструменту буде складатись із двох стадій:

- 1 – прикріплення часток абразиву;
- 2 – закріплення та зарощування часток абразиву до товщини осаду металу, яка б надійно утримувала дисперсний шар при накладанні механічних навантажень.

У випадку використання нікелевої зв'язки електроосадження нікелю буде здійснюватись у двох окремих гальванічних ваннах.

5.1.3. Електроосадження металу в процесі прикріплення часток абразивного матеріалу (на прикладі нікелю)

Основним параметром у процесі електроосадження КЕП є густина струму, що визначає швидкість формування КЕП та залежить від складу розчину, концентрації металу в електроліті, рН електроліту, температури.

Особливістю електроосадження нікелю в даному випадку є наявність на поверхні деталі – катода не електропровідної діафрагми з абразивного порошку. Наявність такої діафрагми пливає на масоперенесення у прикатодному шарі. В результаті зменшення швидкості доставки нікелю до поверхні катода у шарі електроліту між абразивними часточками буде відбуватись різка зміна складу розчину (зменшення концентрації нікелю) та підвищення рН електроліту, що, у свою чергу, може призводити до утворення гідроксидів нікелю та погіршення якості катодних осадів.

У будь-якому разі існує чіткий взаємозв'язок між розмірами дисперсної фази (абразивних порошоків) та максимальною допустимою робочою густиною струму осадження нікелевої зв'язки. Чим меншим є розмір частинок порошку, тим гірше відбувається оновлення складу розчину та доставка іонів нікелю у прикатодний шар, тим сильніше відбувається підлюговування електроліту, і тим меншу максимальну допустиму робочу гуστину струму можна використовувати для прикріплення дисперсної абразивної фази. І навпаки, чим більшими є розміри дисперсних часток, тим більшу гуστину струму можна використовувати.

Якщо розглядати електроліт Уотса, що містить (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 200...250,

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30...60,

H_3BO_3 25...40,

то при рН електроліту 4,3...4,8, температурі 40...50 °С, якісні осадні нікелю можуть бути отриманими при густині струму до 4 А/дм². При наявності на поверхні катода шару абразиву товщиною 2,5 мм із метою отримання якісних осадів нікелю робоча густина струму в залежності від розмірів дисперсної фази

буде зменшуватись наступним чином: порошок алмазу з розмірами 400-315 мкм – максимальна робоча густина струму до $2,5 \text{ А/дм}^2$; порошок алмазу з розмірами 200/160 мкм – максимальна робоча густина струму до 2 А/дм^2 ; порошок алмазу з розмірами 80/63 мкм – максимальна робоча густина струму до $0,5 \text{ А/дм}^2$.

5.1.4. Електроосадження нікелю в процесі закріплення та зарощування абразиву

Електроосадження нікелю у процесі закріплення та зарощування зерен абразиву, що розміщені на поверхні катода в один шар, здійснюється в умовах постійної зміни дійсної поверхні електрокристалізації (робочої площі електрода) внаслідок постійної зміни площі поперечного перерізу зерен абразиву у міру зростання товщини осаду металу.

Відповідно до літературних даних характер зміни дійсної поверхні електрокристалізації в у часі для абразивів із розмірами зерен від 1000 до 20 мкм є ідентичним. Загалом характер зміни є екстремальним, на початку процесу зарощування відбувається зменшення площі поверхні, потім відбувається збільшення до її вихідної величини. Зміна робочої площі поверхні впливає на зміну густини струму. Зміна густини струму носить зворотній характер по відношенню до зміни робочої площі поверхні. Так, наприклад, при зарощуванні абразиву з розміром часток 1000 мкм при середній розрахунковій густині струму 2 А/дм^2 , відбуваються наступні зміни. Від початкового дійсного значення густини струму 2 А/дм^2 за 12 год електроосадження відбувається зростання густини струму до 7 А/дм^2 , за наступні 12 год робоча густина струму зменшується до свого вихідного значення. Таким чином для закріплення та зарощування абразивів електроліт Уотса не доцільно використовувати через можливість утворення неякісних нікелевих осадів.

Для закріплення та зарощування алмазних зерен може бути запропоновано використання електроліту наступного складу (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 300...350,

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 35...50,

H_3BO_3 25...40,

pH 1,2...1,3; температура 45...50 °C; катодна густина струму 5...10 А/дм². У даному електроліті використовується підвищений вміст сульфату нікелю, що дає змогу частково подолати проблему доставки іонів нікелю та розбалансу складу розчину в прикатодному шарі. Понижене значення pH дає змогу використовувати підвищені густини струму та підтримувати оптимальне значення pH для електроосадження нікелю саме у прикатодному шарі (де відбувається інтенсивне підлюговування розчину).

5.1.5. Вплив параметрів гальванічної зв'язки на утримання абразиву (алмазів)

Одним із важливих параметрів, які характеризують якість алмазного інструменту є здатність до утримання абразиву матеріалом зв'язки під дією механічних навантажень фрикційного характеру.

З практики випробування алмазного інструменту встановлено, наступне.що зі збільшенням ступеня зарощеності абразиву (алмазного зерна) збільшується сила, що необхідна для виривання алмазного зерна із зв'язки. Однак, така залежність спостерігається при зарощуванні алмазних зерен лише на половину його висоти. Наприклад, для шліфувальних алмазних порошків марки АС32, з розміром зерен 400...315 мкм, значення сили виривання (у сН) віднесених до 1 мкм глибини зарощеного алмазного зерна, складає для: блискучого нікелевого покриття 8,8; хромового покриття 8,3; матового нікелевого покриття з холодного електроліту (20 °C) відповідно 7,6 та гарячого (50 °C) – 7; залізного покриття – 7; мідного покриття 4,1.

При збільшенні ступеня зарощеності алмазного зерна, сила що необхідна для їх виривання різко зростає і при 70 % зарощеності, при випробуванні покриттів, або «зіскокує» індентор, або алмаз зрізається (при недостатній міцності зерен).

Таким чином для надійного утримання абразиву матеріалом зв'язки, він має бути зарощеним не менш ніж на половину свого характерного розміру (висоти), оптимальний ступінь зарощеності складає близько 60 %.

Випробування на міцність зчеплення з основою при накладанні динамічних ударних навантажень та навантажень зсуву показали наступне. Найкращими механічними властивостями володіють нікелеві покриття, що електроосаженні з електроліту матового нікелювання при температурі 50 °С густині струму 1 А/дм². На покритті спостерігаються лише зім'яття (супротив зсуву 0,34 Гпа). На матовому нікелевому покритті з холодного електроліту спостерігаються зім'яття і тріщини (супротив зсуву 0,11 Гпа). При випробуванні блискучих нікелевих покриттів спостерігається його повне руйнування та розтріскування (супротив зсуву 0,17 Гпа).

5.1.6. Електроосадження сплавів у гальванопластиці

Електроосадження сплавів зокрема у гальванопластиці здійснюють із метою покращення фізико-механічних властивостей та корозійної стійкості деталей та композиційних металевих шарів, отримуваних способом електроформування.

Електроосадження сплаву Ni-Co

Найбільш широкого використання у промисловості для електроформування виробів знайшли сплави Ni-Co, Ni-Fe, Co-W [2].

Електроосадження сплаву Ni-Co використовується головним чином для отримання пресформ, оскільки, такі сплави мають підвищену твердість та механічну стійкість до стирання у порівнянні з нікелем.

Для електроформування виробів сплаву Ni-Co найчастіше використовуються сульфатні та сульфаматні електроліти.

Сульфатний електроліт для електроосадження сплаву Ni-Co, має наступний склад (г/л):

NiSO₄·7H₂O 200,

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	19,
NaCl	15,
H_3BO_3	30.

Електроосадження здійснюють при температурі 20...25 °С, катодній густині струму 1 А/дм², рН електроліту 5,2...5,6. Аноди – нікелеві та кобальтові з розділеним живленням від джерела постійного струму. З підвищенням вмісту кобальту в електроліті та зі зменшенням катодної густини струму вміст кобальту у сплаві зростає.

При електроосадженні за вказаним режимом вміст у сплаві кобальту складає близько 40%. При цьому вмісті кобальту, сплав Ni-Co, електроосаджений із сульфатного електроліту, має максимальну мікротвердість (близько 450 кгс/мм²) для порівняння мікротвердість осадів нікелю, отриманих при рН 5,6, складає 40...50 кгс/мм².

Недоліком сульфатного електроліту є крихкість отримуваних осадів, що зберігається навіть при електроосадженні за підвищеної температури (65...70 °С), якісні осадки з сульфатних електролітів можна отримати при товщині до 125 мкм.

У гальванопластиці широкого застосування набули сульфаматні електроліти. Перевага таких електролітів полягає у можливості отримання більш пластичних та менш крихких осадів при підвищеній густині струму.

Склад сульфаматного електроліту, що використовується для електроформування деталей, є наступним (г/л):

$\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	400 – 600
$\text{Co}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25 – 27
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12 – 15
H_3BO_3	30 – 40
Сахарин	0,1
Лаурилсульфат натрію	0,7 – 1

Електроосадження здійснюють при температурі 20...60 °С, катодній густині струму 2,5...5 А/дм². Аноди – нікелеві та кобальтові з розділеним живленням від джерела постійного струму, рН електроліту 3,5...4.

Найбільш якісні осади сплаву відповідають вмісту кобальту в ньому до 58 %, що забезпечується відповідним співвідношенням вмісту нікелю та кобальту у розчині. Зі збільшенням густини струму загалом вміст кобальту у сплаві зменшується. Збільшення температури від 20 до 70 °С мало впливає на співвідношення компонентів у сплаві, однак дозволяє здійснювати електроосадження при підвищених густинах струму.

Для часткового елімінування процесу наводнювання та усунення пітингу покриття у електроліт додатково пропонується вводити змочувач лаурилсульфат натрію. Для зменшення напруженості осадів у них вводиться сахарин.

Електроформування виробів зі сплаву Ni-Fe

Сплави Ni-Fe мають підвищену твердість та механічну міцність, що є передумовою для їх використання при електроформуванні конструкційних деталей. Хімічна стійкість осаду в сплаві (при вмісті заліза 30...40%) близька до хімічної стійкості нікелю. При цьому, за рахунок часткового заміщення нікелю залізом відбувається виграш у вартості отриманого сплаву [2].

Для отримання фольги товщиною до 25 мкм може зокрема використовуватись сульфаматний електроліт такого складу (г/л):

Ni(H ₂ NSO ₃) ₂ ·4H ₂ O (на мет.)	85 – 87
Fe(H ₂ NSO ₃) ₂ ·4H ₂ O (на мет.)	2,7 – 2,8
NaCl	3
Сахарин	1

Електроосадження здійснюють при температурі 20...30 °С, катодній густині струму 1...2 А/дм². Аноди – нікелеві. рН електроліту 2,5...3. Катодний та анодний простір із метою запобігання процесу окиснення іонів заліза розділений напівпроникною діафрагмою.

Оптимальний вміст заліза на рівні 30 – 40% із такого електроліту забезпечується співвідношенням вмісту нікелю та заліза у розчині (20...25) : 1 та відповідним інтервалом робочих густин струму.

Електроформування виробів зі сплаву Co - W

Особливими характеристиками сплаву Co-W є підвищена міцність у порівнянні з іншими металами групи заліза, зокрема, характерним є збереження та навіть підвищення міцності такого роду сплавів при підвищеній температурі. Сплави Co-W можуть бути використаними для електролітичного формування стволів рушниць. Зокрема, сплави з вмістом вольфраму 35 % використовуються для електролітичного формування корпусів двигунів гелікоптерів. Перспективним є використання даного роду сплавів у космічній техніці для виготовлення сопел [2, 3].

Для електроформування виробів зі сплавів Co-W використовуються комплексні електроліти, а саме тартратні та амонійні. Зокрема відомий амонійний електроліт наступного складу (г/л):

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 52 – 58

Na_2WO_4 33 – 39

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 250 – 300

NaOH 10 – 11

NH_4OH (25%) до pH 9 – 9,5

Електроосадження здійснюють при температурі 55...60 °С, катодній густині струму 3...3,5 А/дм². Аноди – кобальтові та вольфрамові. Вихід за струмом 65...69 %. Осади містять до 25 % вольфраму.

Для підтримки pH електроліту на відповідному рівні може застосовуватись барботування електроліту газоподібним аміаком.

Особливості електроосадження сплавів

Необхідною умовою для спільного розряду декількох видів іонів металів (сплавоутворення) є рівність потенціалів їх відновлення. Таким чином, для

спільного розряду іонів, необхідно, щоб перенапряга більш благородного металу була більшою, а активність (концентрація) його іонів у розчині меншою ніж іншого металу. Отже, зближення підструмових потенціалів може бути досягнуто шляхом підбору концентрацій відповідних іонів металів у розчині. Цей прийом особливо зручно застосовувати для металів, стандартні потенціали яких є близькими (нікель, ферум, кобальт).

У випадку електроосадження сплавів типу нікель-кобальт використовують розчини із значною концентрацією нікелю та малою концентрацією кобальту. З одного боку це призводить до зменшення поляризації електроосадження та зсуву потенціалу нікелю у бік більш позитивних значень. З іншого боку потенціал кобальту зсувається в бік від'ємніших значень, крім того зростає поляризація його виділення на катоді. Це призводить до зближення потенціалів електровідновлення цих металів і електроосадження сплаву.

При електроосадженні сплавів нікелю та кобальту з вольфрамом важливу роль відіграє комплексоутворення, що сприяє зсуву потенціалу кобальту у сторону більш електронегативних значень та співосадженню з вольфрамом.

5.2. Методика виконання роботи

5.2.1. Прилади, обладнання та реактиви

Прилади

Амперметр постійного струму М-104, М-1104 або аналогічний класу точності 0,2.

Вольтметр М-2015, М-2017, М-2044, М-2051 або аналогічний класу точності 0,2.

Джерело струму В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.

Металографічний мікроскоп МИМ-7.

Цифрова фотокамера SIGETA 8,0 МРх.

Обладнання

Пластикові або плексигласові гальванічні комірки ємністю 0,5 – 1 л.

Аноди мідні з міді марок АМФ або М0. Аноди нікелеві Н-1. Катоди у вигляді пластин зі сталі (Ст45 або 08кп). Допоміжні електричні провідники у вигляді дротів. Елементи кріплення для фіксації провідників.

Реактиви та розчини

Мідний купорос марок ч.д.а або х.ч. Нітрат міді марок ч.д.а або х.ч. Фосфат, карбонат та хлорид натрію марок ч.д.а. Сульфат, сульфамат та хлорид нікелю марок х.ч. або ч.д.а. Борна кислота марки т або ч.д.а. Спирт етиловий 96 %. Розчини нітратної кислоти 10 – 50 мас.%. Розчини сульфатної кислоти 10 – 50 мас.%. Розчини - електроліти міднення: сульфатний, нітратний тетрафтороборатний. Електроліти нікелювання – сульфатний та сульфаматний. Абразивні порошки з характерним розміром 100 – 500 мкм: пісок, електрокорунд, карбід кремнію.

5.2.2. Алгоритм виконання роботи

Складання установки та виготовлення зразків

Для одержання мідної фольги складають установку, схема якої наведена на рис. 2.7, див. ст. 33. Електроосадження композиційних покриттів здійснюється на сталеві стрижні чи пластини. Можуть використовуватись плоскі катоди з горизонтальною та вертикальною робочими поверхнями (рис. 5.2).

Підготовка поверхні катодів

Робочу поверхню катода знежирюють у розчині , який містить (г/л):

Na_3PO_4 20...40,

Na_2CO_3 20...40,

при температурі 50...60°C і густині струму 2...5 А/дм² протягом 2...5 хв. на аноді. Можливо тільки хімічне знежирення “віденським” вапном (у

залежності від чистоти поверхні). Для активації поверхні форми використовують 5% розчини хлоридної або сульфатної кислот.

Прикріплення абразивного матеріалу до поверхні катода

Прикріплення абразивного матеріалу до поверхні катода здійснюється при електроосадженні первинного шару металу. При цьому порошок абразиву розподіляється по горизонтальній частині катода (рис.5.2 а) або катод поміщається у чохол з хлоринової тканини, у який засипано абразивний матеріал (рис. 5.2 б).

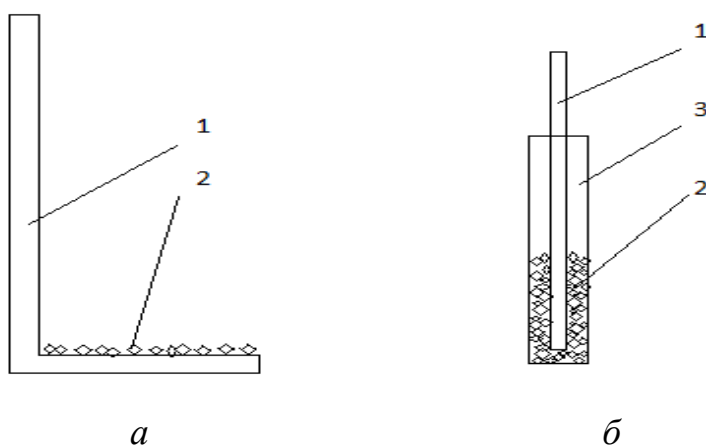


Рис. 5.2. Варіанти прикріплення абразивного матеріалу – до горизонтальної частини катода (а) та при розміщенні катода в діафрагмовий чохол (б): 1 – катод; 2 – шар абразивного матеріалу; 3 – чохол з кислотостійкої тканини

Закріплення здійснюється у сульфатному електроліті нікелювання (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 240,

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45,

H_3BO_3 30,

при густині струму 1...4 А/дм², температурі 50 °С, перемішуванні; рН розчину 4...4,5.

Також закріплення може здійснюватись у сульфатному електроліті міднення (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200,

H_2SO_4 20,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 30 мл/л,

за температури 15...25 °С, густині струму 1...5 А/дм². Закріплення здійснюється до нарощування шару металу, товщина якого складає 10 % від характерного розміру абразивних часток.

Закріплення абразивного матеріалу при нарощуванні основного шару покриття

Закріплення абразивного матеріалу у процесі нарощування основного шару металу може здійснюватись в у сульфатному електроліті нікелювання (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250...350,

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30...50,

H_3BO_3 25...40,

при густині струму 2...10 А/дм², температурі 50 °С, перемішуванні; рН розчину 1...4. Для зарощування також може бути використаний сульфатний електроліт міднення, що використовується для прикріплення абразивного матеріалу.

5.3. Варіанти завдань

Завдання 1. Вплив робочої густини струму на якість композиційного покриття. Прикріплення абразиву здійснюють в електроліті нікелювання або міднення. Нарощування основного шару металу при закріпленні абразивних часток здійснюють в електролітах нікелювання або міднення при різних значеннях робочої густини струму. Якість отриманих композиційних покриттів оцінюють візуально та з допомогою металографічного мікроскопа. Відповідно до отриманих даних роблять висновки про значення робочої густини струму, необхідне для отримання якісного композиційного покриття з відповідними розмірами часток абразивного матеріалу.

Завдання 2. Дослідження впливу рН електроліту нікелювання на якість нікелевого композиційного покриття. Прикріплення абразиву здійснюють в електроліті нікелювання. Нарощування основного шару металу при закріпленні абразивних часток здійснюють в електролітах нікелювання з різним значенням рН. Якість отриманих композиційних покриттів оцінюють візуально та з допомогою металографічного мікроскопа. Відповідно до отриманих даних роблять висновки про оптимальне значення рН електроліту для отримання якісного композиційного покриття, вказуючи характерний розмір часток абразивного матеріалу.

5.4. Обробка і оформлення результатів

Середня товщина осаду металу розраховується за формулою (1.1), див. ст. 19. Результати дослідів із електроформування представляють у вигляді розрахунків товщини гальванічного осаду металу та фотозображень зразків.

5.5. Контрольні питання для допуску до виконання роботи

1. Що таке композиційне електрохімічне покриття (КЕП), і які є способи їх отримання?
2. Розкрийте особливості процесу (склад розчину та режим електролізу) прикріплення абразивних часток до поверхні катода в процесі електроформування КЕП.
3. Розкрийте особливості процесу (склад розчину та режим електролізу) закріплення абразивних часток в процесі нарощування основного шару КЕП.
4. Як впливає ступінь зарощеності абразивної фази на утримання абразиву покриттям в процесі механічного навантаження?
5. Які метали використовують для електроформування КЕП?
6. Які сплави використовуються у гальванопластиці для електроформування?

ЗМІСТ ЗВІТУ

Текст звіту з виконання лабораторної роботи повинен включати такі основні структурні елементи:

- 1) Титульний аркуш;
- 2) Короткі теоретичні відомості;
- 3) Завдання;
- 4) Методика експериментальних досліджень;
- 5) Результати експериментальних досліджень;
- 6) Графічне відображення отриманих даних;
- 7) Результати розрахунків;
- 8) Висновок;
- 9) Перелік використаних літературних джерел.

Матеріал звіту повинен бути представлений із урахуванням Державних стандартів щодо оформлення документації (ДСТУ 3008-95) на аркушах формату А4 з полями: ліве – не менше 25 мм; праве – не менше 10 мм; верхнє, нижнє – не менше 10 мм. Шрифт 14 Times New Roman з інтервалом 1,5. Можливий рукописний варіант оформлення звіту. Текст повинен мати розділи та підрозділи. Складений студентом звіт повинен мати наскрізну нумерацію сторінок (сторінки позначаються у правому верхньому куті аркуша). Студент надає звіт у зброшурованому виді викладачу.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

При виконанні лабораторної роботи необхідно дотримуватись загальних правил техніки безпеки у хімічних лабораторіях.

1. Загальні положення

Інструкція поширюється на роботи студентів у хімічних лабораторіях КПІ ім. Ігоря Сікорського.

При виконанні робіт студентами джерелом небезпеки є:

Хімічні речовини, що можуть викликати отруєння, опіки.

Скляний посуд може стати причиною травми.

Природний газ, може викликати отруєння та опіки.

Електричне обладнання може призвести до враження електричним струмом.

2. Вимоги безпеки перед початком роботи

Навести порядок на робочому місці. Перевірити наявність та робочий стан:

- спецодягу (халат, гумові рукавиці);
- засобів індивідуального захисту (маска, окуляри);
- засобів гасіння пожежі (вогнегасник, азбестова ковдра, пісок);
- роботу вентиляції; освітлення.

3. Вимоги безпеки під час роботи

Студент повинен виконувати роботи, лише згідно з учбовим планом за методичним посібниками і приступати до виконання завдання тільки після дозволу викладача.

При виконанні завдання користуватися посудом, приладами і реактивами, які запропонував викладач. Брати посуд, реактиви з інших столів - забороняється.

Хімічні речовини для досліду слід брати в кількостях, які вказані в методичних вказівках із проведення досліду, або за вказівкою викладача.

Перед тим, як взяти реактив, необхідно уважно прочитати етикетку на склянці, щоб запобігти помилці, яка може призвести до небажаних наслідків. Не відволікайтесь самі і не відволікайте інших від роботи сторонніми розмовами.

Не беріть речовини руками; використовуйте для цього фарфорові ложечки, совочки, шпателі.

Насипайте чи наливайте хімічні речовини у витяжній шафі над декою. Не всипайте (не вливайте) реактив, що залишився туди, звідки його брали

Не куштуйте реактиви на смак, оскільки будь-який із них може викликати отруєння.

Щоб визначити запах реактиву, не нахиляйтесь над склянкою і не вдихайте сильно пари чи газ. Для цього треба легким рухом долоні над горлом склянки направити пари чи газ до носу і вдихнути дуже обережно.

Всі роботи, зв'язані пов'язані з виділенням парів та газів, проводьте у витяжній шафі.

При нагріванні рідин тримайте посуд (колбу, пробірку) отвором від себе і не направляйте їх на сусіда.

Під час досліду не заглядайте в посуд чи пробірку зверху, оскільки може статись викид продуктів реакції. Обережно без різких рухів знімайте колби і стакани з нагрівальних приладів, захистивши руки рушником. Великі стакани переносьте двома руками, щоб великий і вказівний пальці спирались на бортик стакану.

Склянку з гарячою рідиною не закривайте щільно пробкою, до тих пір поки вона не охолоне.

Нагріваючи рідину не залишайте її без нагляду, навіть на короткий термін.

При розбавленні концентрованих кислот водою обережно приливайте кислоту у воду, а не навпаки!

При цьому користуйтеся термостійким або фарфоровим посудом. Тонкий термостійкий посуд має характерний знак.

Щоб запобігти опіку ротової порожнини не втягуйте розчини кислот та лугів в у піпетку ротом. Користуйтеся піпетками з уловлювачем, або виконуйте всмоктування гумовою грушею.

При роботах із концентрованими кислотами та лугами слід користуватись гумовими рукавицями та захисними окулярами. Розчинення лугів виконуйте у фарфоровому посуді, додаючи воду маленькими порціями, при постійному перемішуванні. Шматочки лугів беріть тільки пінцетом чи щипцями.

Не виливайте в раковини залишки кислот, лугів та інших реактивів, а зливайте їх у спеціально приготовані і підписані склянки.

Роботу з органічними розчинниками виконуйте у витяжній шафі.

Посуд, в якому мають виконуватися досліди з органічними розчинниками, повинен бути чистим та сухим.

Нагрівання легкозаймистих речовин виконуйте тільки на водяній чи повітряній банях.

Перед початком роботи з легкозаймистими речовинами, загасіть всі пальники та вимкніть електричні обігрівачі, що знаходяться поблизу.

При роботі з розчинниками, пов'язаною з нагріванням, не залишайте робоче місце без нагляду.

Правильно користуйтеся витяжною шафою. Для цього:

- створки витяжної шафи під час роботи тримайте максимально зачиненими (опущеними), з невеликим зазором для тяги;
- відкривайте створки тільки на час обслуговування встановлених у витяжну шафу приладів;
- підняті створки витяжної шафи закріплюйте за допомогою вмонтованих пристроїв.

Правильно користуйтеся газовим пальником :

- піднесіть запалений сірник до верхнього отвору пальника і відкрийте газовий кран;

- слідкуйте за тим, щоб полум'я було синьо-фіолетовим;
- в усіх випадках не залишайте включені газові пальники без нагляду;
- після закінчення роботи вимкніть газовий кран. Правильно ведіть

нагрівання речовин у пробірці:

- нагрівайте дуже обережно;
- грійте пробірку над полум'ям пальника, а потім нагрівання ведіть у верхній частині полум'я, не торкаючись дном пробірки кінця газового пальника.

Дотримуйтесь правил особистої гігієни:

- під час роботи в хімічній лабораторії не пийте воду і не приймайте їжі;
- після закінчення роботи ретельно вимийте руки.

Якщо робочий стан приладів чи установок викликає підозру або ви помітили, тріщини на посуді, негайно припиніть роботу і повідомте про це викладача.

4. Вимоги безпеки після закінчення роботи

- Прибрати робоче місце.
- Вимкнути обладнання.
- Спочатку електричні прилади, а потім газ, воду.
- Витяжну вентиляцію вимкнути через 30 хвилин після закінчення роботи.
- Зняти спецодяг та засоби захисту. Вимити руки.

5. Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях

Зупинити роботу в усіх випадках виникнення аварійних ситуацій, пов'язаних із відключенням приточно-витяжної вентиляції, загоряннях, отруєннях, опіках. Сповістити керівника робіт. У разі травм викликати медичну допомогу (тел. 103).

При аваріях, пов'язаних із загоранням: загасити вогонь піском, вогнегасником, азбестовою ковдрою. **У разі потреби, викликати пожежних (тел.101), аварійну газу (тел. 104).**

ВАРІАНТИ КОНТРОЛЬНИХ ЗАВДАНЬ ДЛЯ ДКР

Варіан № 1

1. Охарактеризуйте загальні риси і особливі відмінності гальванопластики і гальваностегії.
2. Вкажіть склад сульфатних електролітів для осадження міді, напишіть реакції на електродах.
3. Розкрийте суть основних способів відділення копій від форм.
4. За рахунок чого можна збільшити швидкість відновлення іонів металу при електроформуванні металевих копій?
5. Розкрийте суть процесу електрохімічного знежирення сталевих форм: електроліти, режими, електроди і електродні реакції.
6. Опишіть обладнання для фільтрації розчинів.

Варіан № 2

1. Наведіть короткі історичні відомості про розвиток гальванопластики.
2. Охарактеризуйте пірофосфатні електроліти для осадження міді в гальванопластичних виробництвах; розкрийте призначення компонентів; наведіть електродні реакції.
3. Опишіть основні моменти, які необхідно враховувати при конструюванні форм. Розкрийте технологію виготовлення форм із желатину.
4. Опишіть основне устаткування для нанесення розділових шарів.
5. Наведіть характеристику матеріалів для виготовлення форм, що руйнують після електроформування.
6. Опишіть технологічний процес отримання копій скульптур.

Варіан № 3

1. Наведіть особливості методів гальванопластичного копіювання та електроформування виробів.

2. Охарактеризуйте вимоги, що пред'являються до матеріалів форм. Вибір матеріалу для виготовлення форм.
3. Опишіть вакуумні способи нанесення струмопровідних шарів.
4. Складіть схему технологічного процесу отримання мідної копії на формі з нержавіючої сталі.
5. Розкрийте принцип хімічного знежирення у водних розчинах: призначення компонентів розчинів, режим, механізм знежирення.
6. Опишіть обладнання для нанесення розділових шарів хімічним способом.

Варіан № 4

1. Наведіть класифікацію форм для гальванопластичного виготовлення виробів.
2. Охарактеризуйте типи жирових забруднень на поверхні форм і способи очищення від них.
3. Мідну копію нарощують із сульфатного електроліту, що містить 100 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і 70 г/л H_2SO_4 при густині струму 1 А/дм². Розрахуйте час електролізу, якщо товщина шару міді, що осаджується, дорівнює 5 мм. Питома вага міді 8,93 г/см³. Ваші пропозиції щодо інтенсифікації зазначеного процесу електроосадження міді.
4. Наведіть вимоги, що пред'являються до розділових шарів.
5. У чому полягає обробка лицьової сторони копії?
6. Опишіть обладнання для механічного нанесення струмопровідних шарів.

Варіан № 5

1. Опишіть технологічний процес підготовки поверхні неметалевих форм перед нарощуванням копій.
2. Розкрийте суть хімічного міднення як способу нанесення струмопровідного шару в гальванопластиці.
3. Опишіть технологію виготовлення металевих сіток.
4. Наведіть загальну характеристику обладнання, яке використовується для електролітичного нарощування копій.

5. Наведіть склади електролітів та режими електролізу для отримання сплавів нікель-кобальт і нікель залізо.
6. Опишіть принцип роботи ванни селективного очищення розчинів.

Варіан № 6

1. Розкрийте суть поняття форми в гальванопластиці. Що таке проміжна форма? Наведіть способи виготовлення форм.
2. Порівняйте хімічний і електрохімічний способи нанесення розділових шарів.
3. Охарактеризуйте прості електроліти міднення, використовувані в гальванопластичних виробництвах для нарощування копій, їх переваги і недоліки.
4. Опишіть устаткування для нанесення струмопровідних шарів вакуумними способами.
5. У чому полягає суть способу репродукування скульптур способом гальванопластики?
6. Охарактеризуйте оснащення, що використовується в гальванопластичних виробництвах.

Варіан № 7

1. Порівняйте механічний і термічний способи нанесення струмопровідних шарів.
2. Опишіть процес очищення поверхні сталевих форм від оксидів перед нарощуванням копій.
3. Вкажіть призначення компонентів електролітів для отримання сплавів Ni-Mn і Co-W.
4. Опишіть практичні прийоми збільшення швидкості доставки іонів металів до катода при нарощуванні копій.
5. Опишіть конструктивні особливості стаціонарних ванн для нарощування копій.
6. Наведіть та опишіть способи фарбування і тонування мідних копій.

Варіан № 8

1. Опишіть хімічні способи нанесення струмопровідних шарів. Наведіть механізм і основні кінетичні параметри хімічного осадження міді.
2. У чому полягає суть операцій сенсibiliзації і активації?
3. Наведіть метали, що використовуються в гальванопластиці для виготовлення форм, їх переваги і недоліки.
4. Опишіть особливості конструкції струмопідводів неметалічних форм.
5. Наведіть особливості електролітів нікелювання, що застосовуються для гальванопластичного нарощування копій, їх переваги і недоліки. Опишіть принцип роботи ванни селективного очищення електролітів від домішок.
6. Опишіть технологію та обладнання для отримання мідної фольги.

Варіан № 9

1. Опишіть види забруднень поверхні металевих форм. Вкажіть особливості процесів знежирення металевих (Fe, Cu, Ni) форм у гальванопластиці.
2. Наведіть вимоги, що пред'являються до електролітів для нарощування копій.
3. У чому полягають переваги використання сплавів у порівнянні з окремими металами? Наведіть умови співосадження металів шляхом електролізу.
4. Опишіть основне і допоміжне обладнання при гальванопластичному виготовленні нікелевих копій на мідній формі.
5. Вкажіть склад ціаністих електролітів та режими електролізу для осадження міді у гальванопластиці.
6. У чому полягає призначення розділового шару і способи його нанесення?

Варіан № 10

1. Опишіть конструкцію форм, що деформуються, їх переваги і недоліки.
2. У чому полягають особливості хімічного нікелювання з різними відновниками?
3. При нарощуванні нікелевої копії з сульфатного електроліту Уотса на поверхні форми (площа $0,125 \text{ дм}^2$) протягом однієї години при силі струму 1 А

виділилося 0,56 г нікелю. Визначити вихід за струмом та товщину нікелю. Атомна маса нікелю дорівнює 58,7, густина нікелю 8,9 г / см³.

4. Опишіть можливі види браку нікелевої копії, отриманої в умовах, зазначених в у «завданні 3». Чи можна усунути ці дефекти, якщо вони виявлені після отримання копії? Коригування складу електроліту.
5. У чому полягає обробка лицьової сторони копії?
6. Опишіть обладнання для металізації форм із діелектриків.

Варіан № 11

1. Вкажіть вимоги, що пред'являються до розділових шарів при гальванопластичному виготовленні виробів.
2. Розкрийте особливості механічних способів нанесення розділових шарів.
3. Опишіть структуру і властивості сплавів кобальт-нікель і кобальт-вольфрам. Опишіть склади електролітів, режими електролізу і аноди, що застосовуються при отриманні зазначених сплавів.
4. Запропонуйте схему технологічного процесу отримання нікелевої копії на алюмінієвій формі.
5. Вкажіть можливі види браку нікелевих копій, отриманих за технологічним процесом, описаного в пункті 3.
6. У чому полягає обробка тильної сторони копії?

Варіан № 12

1. Опишіть матеріали та конструкцію неметалічних постійних форм, їх переваги і недоліки.
2. Вкажіть основні вимоги до якості промивання. Наведіть характеристику систем промивання.
3. Опишіть шляхи інтенсифікації процесів електролітичного нарощування копій.
4. Для нарощування копій в у сульфатному електроліті міднення використаний струм змінної полярності з тривалістю катодного періоду 8 с і анодного – 2 с, густина струму катодного періоду дорівнює 10 А/дм², густина струму анодного

періоду – 5 А/дм^2 . Вихід за струму міді 99%. Визначити тривалість процесу міднення для отримання копії товщиною 2 мм. Густина міді $8,94 \text{ г/см}^3$.

5. У чому полягає контроль якості одержуваних металевих копій?

6. Опишіть обладнання для нанесення струмопровідних шарів термічним способом.

Варіан № 13

1. Класифікуйте форми, що руйнують після електроформування.

2. За рахунок яких технологічних прийомів досягається поліпшення рівномірності розподілу осаджуваного металу копії по поверхні форми?

3. Складіть схему технологічного процесу отримання мідної копії на формі, виготовленої з полівінілхлориду.

4. Опишіть обладнання та пристрої, необхідні для виконання запропонованого в пункті 3 технологічного процесу.

5. У чому полягає поняття «стабільність» електролітів для нарощування копій?

6. Поясніть заходи з використання ПАР в гальванопластичних виробництвах.

Варіан № 14

1. Опишіть способи нанесення струмопровідних шарів. Чим керуються при виборі способу нанесення струмопровідного шару.

2. У чому полягає спосіб нанесення струмопровідного шару з халькогенідних і селенідних плівок? Опишіть обладнання, яке використовують для цих операцій.

3. Опишіть приклади використання композиційних електрохімічних покриттів в гальванопластиці. У чому полягає вплив складу електроліту, рН, природи і розміру часток на формування КЕП.

4. Опишіть склад пірофосфатного електроліту міднення, випадки використання для зтяжки, його переваги та недоліки.

5. Опишіть процес електрохімічного знежирення сталевих форм, електроліти, режими електролізу і електроди.

6. Порівняйте значимість впливу рН сульфатних електролітів при нарощуванні мідних та нікелевих копій.

Варіан № 15

1. Охарактеризуйте метали, що використовуються для виготовлення постійних форм, їх переваги і недоліки.
2. Опишіть вимоги, що пред'являються до розділових шарів. У чому полягає самочинне утворення розділових шарів?
3. У чому полягає збільшення швидкості нарощування металевих копій за рахунок покращення рівномірності розподілу осадів металу по поверхні форми?
4. Складіть схему технологічного процесу отримання мідної копії на гіпсовій формі.
5. Опишіть неполадки електролітів нікелювання та способи їх усунення.
6. Опишіть автоматичне обладнання, що використовується в гальванопластичних виробництвах.

Варіан № 16

1. Опишіть випадки застосування алюмінію для виготовлення постійних і руйнованих форм. Розкрийте переваги і недоліки алюмінієвих форм.
2. Опишіть процес вакуумного нанесення струмопровідних шарів.
3. Опишіть технологію отримання копій зі сплаву залізо-нікель, електроліти, режими електролізу, аноди, структуру і властивості одержуваних сплавів.
4. Опишіть автоматичні лінії для отримання металевих копій, та конкретні випадки їх використання.
5. Опишіть конструкцію форм, що деформуються при вилученні.
6. Розкрийте технологічні особливості процесу виготовлення форм фотохімічним способом.

Варіан № 17

1. Опишіть форми, що витравлюють і виплавляють їх переваги та недоліки.
2. Вкажіть умови спільного електроосадження металів, на прикладі сплавів нікель-залізо і нікель-кобальт. Які при цьому використовують електроліти, режими електролізу, аноди?
3. Опишіть технологічні особливості процесу графітування.
4. Розкрийте технологічні особливості процесу одночасного знежирення і травлення поверхні форм перед нарощуванням копій.
5. Опишіть основне оснащення гальванопластичних виробництв.
6. Опишіть процес виготовлення форм із желатину.

Варіан № 18

1. Опишіть випадки використання форм, що руйнуються з ЦАМу і алюмінію.
2. Опишіть сульфаматні електроліти для осадження нікелю, їх переваги і недоліки в порівнянні з сульфатними.
3. Охарактеризуйте способи створення допоміжних шарів, їх типи та призначення.
4. У чому полягає обробка тильної сторони копії?
5. Опишіть вплив різних факторів на структуру і властивості нікелю осадженого з сульфаматних електролітів.
6. У чому полягає відмінність гальванічних і гальванопластичних технологій?

Варіан № 19

1. Які матеріали використовують для отримання розчинних форм і форм, що руйнуються механічним шляхом?
2. Можливість включення яких металевих і неметалевих домішок в осад металу копії при електроосадженні існує?
3. Опишіть практичні прийоми збільшення швидкості доставки іонів металів до катода при нарощуванні металевих копій.

4. Опишіть принцип роботи установки для електролітичного покриття металів в у псевдозрідженому шарі.
5. Опишіть нітратні електроліти для нарощування копій, їх переваги та недоліки.
6. Опишіть конструкцію обладнання, що використовують для знежирення поверхні форм органічними розчинниками.

Варіан № 20

1. Опишіть способи виготовлення форм в у гальванопластиці.
2. Вкажіть склад електролітів для отримання сплаву нікель-марганець, опишіть структуру і властивості осадів.
3. Опишіть основне і допоміжне технологічне оснащення гальванопластичних виробництв.
4. Опишіть технологічний процес отримання мідної фольги.
5. Порівняйте процеси осадження міді з сульфатного і ціаністого електролітів із використанням реверсивного струму.
6. У чому полягають переваги імпульсного реверсивного струмового режиму в порівнянні зі звичайним?

Варіан № 21

1. Опишіть електроліти для осадження КЕП в гальванопластиці.
2. Опишіть випадки використання ультразвуку в процесах нарощування металевих копій.
3. У чому полягає використання техніки гальванопластики для репродукування скульптур?
4. Опишіть конструктивні особливості стаціонарних ванн для нарощування копій.
5. Наведіть та опишіть способи прискорення процесів електрохімічного нарощування металевих копій.

6. Опишіть методи визначення та типи внутрішніх напружень гальванічних осадів.

Варіан № 22

1. Опишіть особливості конструювання форм. Що таке «кутова слабкість» і, які є способи її усунення?
2. Опишіть вимоги, що пред'являються до розділових шарів. Порівняйте механічні і хімічні способи нанесення розділових шарів.
3. Опишіть методи контролю якості одержуваних металевих копій.
4. Опишіть випадки використання хімічного осадження срібла як способу отримання струмопровідного шару.
5. Вкажіть та охарактеризуйте підготовчі операції перед хімічним осадженням срібла.
6. Розкрийте особливості технології виготовлення тонкостінних порожнистих виробів гальванопластичним способом.

Варіан № 23

1. У чому полягає обробка лицьової сторони отриманих металевих копій?
2. Поясніть вплив міграційного масопереносу на швидкість процесів електроосадження металів?
3. У чому полягає вплив рН сульфатних електролітів та густини струму на якість нікелевих копій.
4. Охарактеризуйте процес підготовки поверхні форм, виготовлених із дерева, перед нарощуванням нікелевих копій.
5. Опишіть способи поліпшення рівномірності розподілу металу при нарощуванні копії.
6. Що таке хвилеводи? Опишіть технологічний процес виготовлення хвилеводів.

Варіан № 24

1. Опишіть процеси обробки тильної сторони металевих копій.
2. У чому полягають особливості підготовки поверхні форм, виготовлених із гігроскопічних матеріалів?
3. Поясніть вплив режиму електролізу на швидкість електроосадження металу і якість одержуваних осадів.
4. Опишіть вплив режимів електролізу на якість металевої матриці композиційних електрохімічних покриттів.
5. Опишіть способи нарощування мідних копій із ціаністих електролітів, електродні реакції, проблеми процесу осадження міді.
6. Опишіть технологічний процес виготовлення прес-форм гальванопластичним способом.

Варіан № 25

1. Опишіть способи отримання форм із желатину.
2. Опишіть імпульсні режими електролізу при нарощуванні металевих копій у гальванопластиці.
3. У чому полягає стабільність електролітів для нарощування мідних копій?
4. Опишіть пневматичний спосіб нанесення струмопровідних шарів.
5. Опишіть механізм та технологічні особливості електрохімічного знежирення сталевих форм в у лужних розчинах.
6. Опишіть способи виготовлення виробів методом гальванопластики з використанням фотополімерних матеріалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ланда В.А. Основы конструирования и выбор материалов для моделей в гальванопластике. – М: Мир, 1989. – 204 с.
2. Садаков Г.А. Гальванопластика, М: Машиностроение. – 2004. – 400 с.
3. Вансовская К.М., Волянюк Г.А. Промышленная гальванопластика, Л: Машиностроение. – 1986. – 104 с.
4. Прикладная электрохимия /под ред. А.П.Томилова, М: Химия, 1984. – 520с.
5. Кудрявцева О.В. Техническая гальванопластика, Санкт-Петербург: Политехника, 2010. – 148 с.
6. <https://www.comsol.com/model/electrode-growth-next-to-an-insulator-10212>
[Электронный ресурс].
7. Медведев А.М. Печатные платы. Конструкции и материалы / А.М. Медведев. – М. : Техносфера, 2005. – 304 с.
8. Гальванотехника. Справочник./под ред. А.М. Гинберга и др.// М: Металлургия. –1987. – С. 555 – 593.
9. Numerical Study on Natural and Forced Convection in Electrochemical Cells / I.M. Sakr, et al. // CFD Letters. – 2013. – 5(3) . – pp. 81 – 96.
10. Muhlare T.A., Groot D.R. The effect of electrolyte additives on cathode surface quality during copper electrorefining / T.A. Muhlare, D.R. Groot // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2010. – 111. – pp. 371 – 378.
11. Якименко Г. Я. Технічна електрохімія. – Ч.3. Гальванічні виробництва: підруч. / Якименко Г. Я., Артеменко В. М. За ред. Б. І. Байрачного. – Харків : НТУ «ХПІ», 2006. – 272 с.
12. Технологія нанесення неметалевих покриттів та виробництво плат друкованого монтажу [Електронний ресурс] : підручник / Л. А. Яцюк, О. В. Косогін, Д. Ю. Ущаповський, О. В. Лінючева, Ю. Ф. Фатєєв. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2018. – 330 с.

- 13.Медведев А.М. Технология производства печатных плат / А.М. Медведев. – М. : Техносфера, 2005. – 300 с.
- 14.Лінючева О.В. Гальванічні покриття у виробництві друкованих плат. Дипломне проектування: навч. посіб. / О.В. Лінючева, Л.А. Яцюк, Ю.Ф. Фатєєв, та ін. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – 145 с.
- 15.Сверхтвердые материалы. Получение и применение: моногр. в 6 т. Т. 3 / под общ. ред. Н.В. Новикова. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «Алкон» НАН Украины, 2005. – 280 с.
- 16.Удосконалення технології виробництва алмазного інструменту на основі моделювання розподілу металу при електроформуванні метал-композиційних шарів / Д.Ю. Ущатовський, О.В. Лінючева, Р.М. Редько та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – 2017. – Вып. 20. – С.446 – 451.